

THÈSE
PRÉSENTÉE
A LA FACULTÉ DE SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

PAUL BLANQUET

Licencié ès-Sciences
Docteur en Médecine - Pharmacien
(Université de Strasbourg)

=====

1ère THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTIVITE DES
SOLUTIONS SALINES RENFERMANT PLUSIEURS IONS,
APPLICATION AUX EAUX MINERALES.

2ème THESE : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE.

Soutenues le 19 JUIN 1946, devant la Commission d'Examen :

MM. H. OLLIVIER,	Président.
R. BONNET,	} Examineurs.
S. GORODETZKI,	

=====

Série E
N° d'ordre 81

THÈSES
PRÉSENTÉES
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PAR
PAUL BLANQUET

Licencié ès-Sciences
Docteur en Médecine - Pharmacien
(Université de Strasbourg)

=====

1ère THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTIVITE DES
SOLUTIONS SALINES RENFERMANT PLUSIEURS IONS,
APPLICATION AUX EAUX MINERALES.

2ème THESE : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE.

Soutenues le 19 JUIN 1946, devant la Commission d'Examen :

MM. H. OLLIVIER,	Président.
R. BONNET,	} Examineurs.
S. GORODETZKI,	



FACULTÉ des SCIENCES de L'UNIVERSITÉ de STRASBOURG

Doyen : H. WEISS, Professeur de Physico-Chimie des hydrocarbures

Doyens Honoraires : E. BATAILLON, A. DANJON

Professeurs Honoraires : E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRECHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL, E. de MARGERIE, G. RIBAUD, E. THIRY, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT, H. CARTAN.

Professeurs :

H. OLLIVIER		Physique Générale
E. TERROINE		Physiologie Générale
J. de LAPPARENT		Minéralogie et Pétrographie
G. CERF		Analyse Supérieure
G. DUBOIS		Géologie et Paléontologie
L. BOUNOURÉ		Biologie Générale
R. ROMANN		Chimie Générale et Chimie-Phy.
G. FOEX		Physique expérimentale
A. KIRRMANN		Chimie Organique
R. HOCART		Minéralogie
A. ROUSSEL		Calcul Différentiel et Intégral et théorie des fonctions
J. MARESQUELLE		Biologie Végétale
Ch. EHRESMANN		Topologie
E. WOLFF		Zoologie et Embryologie Expér.
J. ROTHE		Physique du Globe
R. BONNET		Physique et Chimie Biologiques
H. FORESTIER		Chimie Générale
Ch. SADRON		Physique Générale
J. YVON		Physique Mathématiques
A. HEE		Botanique
Cl. CHABAUTY		Mathématiques
N		Mécanique Rationnelle
N		Astronomie

Maîtres de conférences :

L. CAGNIARD		Physique du Globe
A. LICHNEROWICZ		Mathématiques
A. MAILLARD		Chimie Appliquée
L. BOISSELET		Analyse des Produits du Pétrole
J. VIVIEN		Biologie
DODE		Chimie
Melle J. FERRAND		Mathématiques
S. GORODETZKI		Physique
PLUVINAGE		Physique du Globe
J. GUERON		Chimie
GUINOCHET		Botanique
N		Biologie Générale

Secrétaire :

Ch. BOMEY

à
ma
Grand 'Mère.

à
mes
Parents.

à
mon
Oncle,
le Professeur FABRE .



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553222_0081

ERRATA

=====

- page 1 - ligne 2, lire "qui vient de se terminer".
- page 2 - ligne 12, lire "plusieurs ions".
- page 2 - ligne 22, lire "Onsager".
- page 10 - ligne 7, lire "qui l'avaient adapté"
(au lieu de "qu'ils avaient adapté").
- page 13 - ligne 10, lire "Electrolytes".
- page 30 - ligne 1, lire $\frac{\Lambda_r^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)} = K$
- page 34 - lire " $\Lambda \ \Lambda_1 \ \Lambda_2$
(au lieu de $\chi \ \chi_1 \ \chi_2$)
- page 45 - ligne 10, lire "sur ce sujet"
(au lieu de "sur ce projet").
- page 46 - tableaux $\Delta \Lambda$ est exprimé en %.
- page 49 - lire " χ mesuré", " χ calculé" au lieu de χ
- page 54 - ligne 9, lire "En soustrayant de la conductivité du chlorure métallique correspondant au cation celle du chlorure de sodium...
- page 55 - ligne 9, lire "qui trouveront leur place".
- page 57 - ligne 5, lire " CO_3HNa ".
- page 72 - ligne 10, lire " CO_3HNa , ClNa , SO_4Na^2 ".
- page 72 - ligne 7, lire " (H^+) ".
- page 93 - ligne 16, lire " CO_3Na^2 ".
- page 157 - ligne 23, lire "mélanges 1 et 6".
- page 158 - ligne 11, lire "... celui de l'Institut d'Hydrologie de Paris et celui de l'Institut d'Hydrologie de Clermont-Ferrand".
- page 159 - ligne 8, lire "0,5 %".

Chapitre VI -

Avant chaque tableau des pages 147 à 183, remplacer Λ mesuré et Λ calculé par χ mesuré et χ calculé.

=====

A V A N T - P R O P O S

L'occupation de l'Alsace, au début de la guerre, qui vient de se finir, avait obligé les Facultés de Strasbourg à se replier à l'intérieur et Clermont-Ferrand avait pu donner une modeste mais amicale hospitalité à celles des Sciences, de Médecine et de Pharmacie, toutes cruellement éprouvées.

Ces circonstances tragiques m'ont permis de suivre le remarquable enseignement de physique fait par Monsieur le Professeur Ollivier. Avec une bienveillance et une bonté rares, dont de très nombreux étudiants ont été, comme moi, les heureux bénéficiaires, il a bien voulu s'intéresser à mes études universitaires, me prodiguer ses encouragements et ses conseils et accepter la présidence du jury de cette thèse. Qu'il trouve, ici, l'expression de ma très vive gratitude.

A un autre professeur de cette même Faculté des Sciences de Strasbourg, je dois le meilleur de ma formation en chimie et en biologie ; je veux parler de Monsieur le Professeur Bonnet, dont l'enseignement si clair et si original impressionne tous ceux qui le reçoivent. Dès le premier jour, j'ai trouvé dans son laboratoire un accueil très bienveillant ; il a été, pour moi, un maître, un conseiller et un ami.

M'ayant donné le goût de la recherche, il a guidé mes débuts dans la carrière universitaire. Je suis très heureux de lui dire mon affectueuse reconnaissance et de le voir siéger dans le jury de ma thèse.

Que Monsieur Gorodetzky, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg, Monsieur Réchou, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, qui, également, ont accepté de faire partie de ce jury, veuillent bien me permettre de les **en remercier**.

Ce travail, entrepris sans idée préconçue, ne devait être, à l'origine, que l'étude de certains points particuliers, relatifs au contrôle des eaux minérales. Je l'avais, tout naturellement, commencé dans le Laboratoire d'Hydrologie de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand, que dirige ma Mère. L'intérêt du sujet, et surtout les encouragements qui m'ont été donnés, en cours d'élaboration, par les personnes qui l'ont suivie : mon oncle, le Professeur Fabre, qui m'a toujours entouré de son affectueuse sollicitude, dont les conseils éclairés ne m'ont jamais manqué et à qui je dois tant ; Messieurs les Professeurs Bugnard, Brustier, Caujolle, de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse ; Chelle, Réchou, de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux ; Monsieur le Doyen Dubois de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Monsieur le Professeur Lapp et Monsieur le Doyen Sartory de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, m'ont permis de développer et de mener à bien ce modeste travail.

Je dois des remerciements particuliers à mes amis, Messieurs Beau et Dauphin, professeurs agrégés au Lycée de Clermont-Ferrand, pour l'aide dévouée qu'ils ont bien voulu me donner.

Enfin, que tous mes Maîtres des Facultés des Sciences, de Médecine et de Pharmacie de Strasbourg, ceux de la Faculté des Sciences et de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand, à qui je suis redevable de ma formation, acceptent l'expression de ma sincère reconnaissance.

INTRODUCTION

Parmi les déterminations physiques que l'on peut faire sur les eaux minérales, la plus importante est la mesure de la résistivité. On sait, depuis longtemps, en effet, que la résistivité d'une eau minérale est, le plus souvent, à peu près proportionnelle à sa minéralisation totale ; les hydrologues l'ont si bien compris que la législation actuelle exige la mesure de la résistivité électrique, pour toutes les analyses de contrôle (décret du 30 avril 1930 et 1937) (1). Cette résistivité étant une image de la minéralisation d'une eau, il était naturel de prendre le problème du contrôle des eaux minérales sous son aspect inverse : grâce à une seule mesure de résistivité, mesure qui prend peu de temps, vérifier l'analyse chimique, travail minutieux, long et difficile.

Pour que cette opération fut possible, il fallait, nécessairement, admettre que la conductivité du mélange était la somme des conductivités partielles attribuées aux ions composant le mélange, en d'autres termes, que les conductivités ioniques étaient additives. Dans ces conditions, pour un mélange de n ions, on pouvait écrire une équation telle que :

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n .$$

Certains auteurs, parmi lesquels nous citerons
M. Diénert (2) et Guillerd (3), ont écrit :

$$\lambda = p_1 c_1 + p_2 c_2 + \dots p_n c_n$$

$c_1 c_2, \dots c_n$, concentrations de chacun des ions ;

$p_1 p_2 \dots p_n$ paramètres assignés aux divers ions.

Ces déterminations de paramètres n'ont revêtu, jusqu'ici, qu'un caractère fragmentaire, n'ayant été appliquées qu'à certains cas particuliers, par exemple, les eaux bicarbonatées sodiques (Guillerd) (3).

Envisageant ce problème sous un aspect plus général, j'ai pensé qu'il entraînait dans le cadre de celui des solutions salines contenant plusieurs ions, problème qui a toujours préoccupé les théoriciens de l'électrolyse. Mais le but que je me suis assigné est surtout analytique et expérimental.

Je me suis demandé si l'additivité des conductivités ioniques était, toujours, strictement respectée ou si elle l'était, seulement, avec une approximation suffisante, pour permettre la vérification de la conductivité des solutions salines renfermant plusieurs ions des eaux minérales. Je verrai en m'inspirant de certaines théories relatives aux électrolytes (Debye, Hückel, Falkenhagen, Onsager) (4 bis), ce qu'il faut en penser. Mes déterminations, portant sur des mélanges calciques et magnésiens, me donnent les limites de la validité de cette règle d'additivité prise au sens strict du mot.

Je décrirai, tout d'abord, les appareils utilisés pour mes mesures ; ensuite, après un court aperçu sur les

idées modernes, concernant les électrolytes et, particulièrement, leurs mélanges, je définirai le système de vérification, que j'ai adopté.

Ensuite viendra l'étude des mélanges carbonates et bicarbonates et de certains mélanges calciques et magnésiens, qui me permettra d'aborder, avec fruit, la vérification de la conductivité de mélanges complexes, comme le sont les eaux minérales.

Enfin, j'appliquerai ces données à la vérification de l'analyse chimique des eaux minérales, par la mesure de leur conductivité.



CHAPITRE I

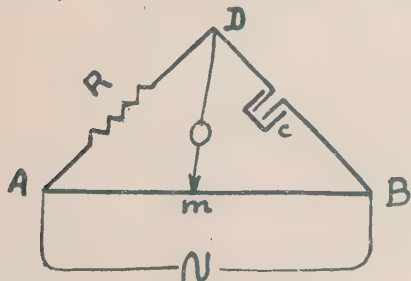
APPAREILS UTILISÉS

POUR LES MESURES des CONDUCTIVITÉS.

Pour la mesure des conductivités, je me suis assigné le but suivant : construire un appareil très maniable, me permettant de faire des mesures en série et d'atteindre une bonne précision, les erreurs ne devant pas dépasser 0,5 %.

Appareil utilisé

La plupart des dispositifs modernes de mesures des conductivités sont basés sur l'utilisation d'un pont de Wheatstone, alimenté en courant alternatif, pour éviter la polarisation des électrodes dans l'électrolyte dont on veut mesurer la résistivité : c'est le dispositif dit de Kohlrausch réalisé, en France, sous le nom d'audit-ohmmètre de Chauvin et Arnoux. C'est de cet appareil, que se sont servis, jusqu'ici, tous les laboratoires d'Hydrologie et la plupart des auteurs qui ont mesuré la conductivité des eaux minérales, au premier rang desquels, il faut citer Ch. Jacquet (5). Soit un pont de Kohl-



rausch (6), figuré sur le schéma ci-contre. Appelons R la résistance variable étalon, c la cellule de mesure de conductivité, AB une règle constituée par un fil

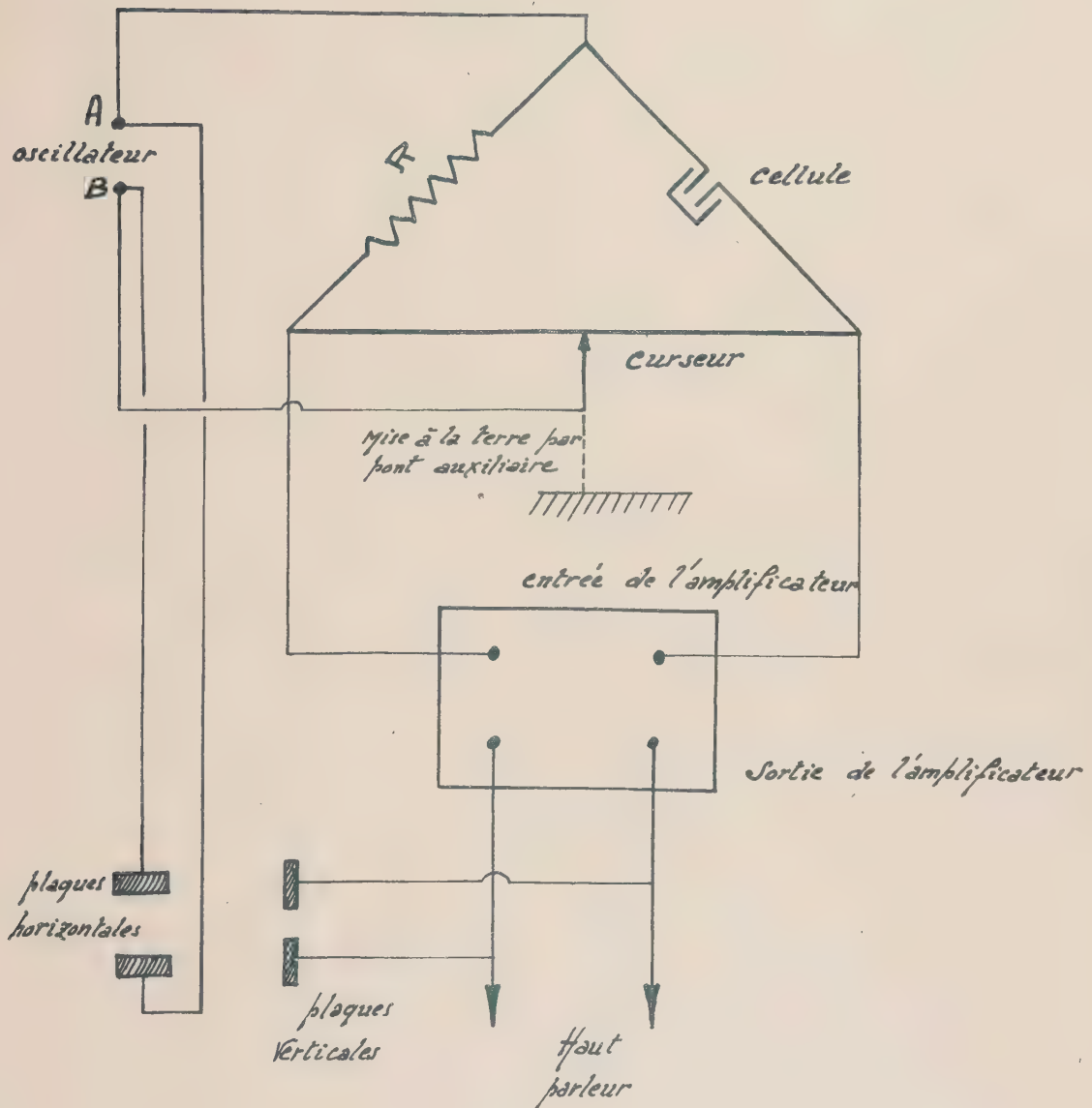
métallique, très mince, de calibre uniforme, de résistance fixe sur laquelle se déplace le curseur m, ce qui permet d'équilibrer le pont.

Les améliorations ultérieures apportées au montage initial de Kohlrausch ont porté sur :

1°) La source de courant alternatif alimentant le pont. Au début, on se servait d'une bobine de Rhumkorff qui fournissait un courant alternatif bien imparfait, très éloigné d'être sinusoïdal (6). On a, donc, remplacé cette bobine par un oscillateur à lampes, qui donnait un courant beaucoup plus régulier (7). Les progrès récents de la technique radioélectrique permettent de construire des oscillateurs à fréquence très stable et d'onde pratiquement sinusoïdale (8). Je donnerai, ultérieurement, les principales caractéristiques de l'oscillateur que j'ai employé.

2°) Le pont - Il a paru utile de blinder toutes les connections du pont lui-même, pour éviter les couplages entre fils et les capacités parasites avec la terre.

3°) Le détecteur de zéro ou d'équilibre du pont - Les indicateurs de zéro, utilisés dans de tels montages, sont très variables. On a, d'abord, utilisé le téléphone (9) qui, longtemps, a eu la faveur des expérimentateurs. Pour augmenter la sensibilité du dispositif, on a eu l'idée d'intercaler, entre le pont et le détecteur, un amplificateur à lampes, à la sortie duquel, au lieu d'un téléphone, on branchait un haut parleur (10). Cette modification avait l'avantage de donner un minimum de son beaucoup plus "pointu". Récemment, les constructeurs



- Schéma de principe de l'appareil -

américains et européens ont utilisé, sur une large échelle, comme indicateur de zéro, les minuscules tubes cathodiques, employés en T.S.F. (type 6 E 5) (11), mais ces tubes ne permettent pas une très grande précision de lecture. Par contre, l'oscillographe cathodique offre de nombreux avantages : on sait, en effet, qu'il traduit, sous une forme visuelle, des courants électriques variables, amplifiés beaucoup mieux que le téléphone ne les traduit sous une forme audible. Il était donc naturel que j'emploie l'oscillographe cathodique comme détecteur de zéro. J'ai, cependant, maintenu le haut-parleur, ce qui m'a permis une comparaison facile et constante des deux systèmes de zéro. J'ai, toujours, constaté la supériorité de l'oscillographe sur le téléphone car, souvent, le silence du haut-parleur n'est qu'approximatif et le réglage un peu flou. Le maintien du haut-parleur avec l'oscillographe avait, encore, une autre raison d'être : il permettait, en cas de dérèglement de l'oscillographe, de se rendre compte des variations survenues, le silence du haut-parleur devant toujours coïncider avec le réglage au zéro de l'oscillographe.

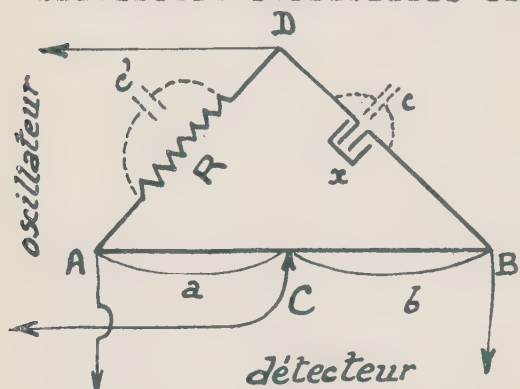
Mon appareil pouvait donc se concevoir suivant le schéma ci-contre.

Pour chacune de ces parties, je donnerai ultérieurement quelques détails de construction, de montage et d'utilisation.

L'oscillateur qui fournit un courant alternatif de fréquence 500 est relié aux deux extrémités de l'une des diagonales du pont (voir le schéma), les deux autres extrémités sont reliées à l'entrée de l'amplificateur, la sortie

de ce dernier étant connectée aux deux bornes du haut-parleur en même temps qu'aux plaques verticales de l'oscillographe. Les deux sorties de l'oscillateur sont, d'autre part, en relation avec les deux plaques horizontales de l'oscillographe.

Conditions d'équilibre du pont -



Soit c' la capacité de la branche AD, c celle de BD, R la résistance étalon, x la résistance de la cellule, a et b les distances AC et CB, ω la pulsation du courant al-

ternatif utilisé ; à l'équilibre, on peut écrire :

pour les résistances $ax = bR$

pour les capacités $ac' = bc$.

J'ai donc déterminé très soigneusement la capacité qu'il est nécessaire de placer sur l'une des branches du pont pour réaliser l'équilibre de ce dernier, en régime alternatif. Pour une position moyenne du curseur de la règle, c'est-à-dire pour $a \neq b$, il suffit de placer, aux bornes de la boîte de résistance, une capacité de 50 millièmes de microfarad. Dans ces conditions, lorsque l'équilibre du pont est obtenu, on aperçoit, sur l'écran de l'oscillographe, une droite parfaitement horizontale, puisqu'il ne passe plus aucun courant dans le pont et qu'il n'existe aucune tension alternative à l'entrée et à la sortie de l'amplificateur.

Au contraire, lorsque le pont est déséquilibré, le courant alternatif, fourni par l'oscillateur, passe dans le pont, est amplifié et la courbe qui se forme sur l'écran est une ellipse de Lissajoux, qui n'est que la traduction visuelle du déséquilibre et du déphasage existant entre les deux sorties de l'oscillateur et les deux de l'amplificateur.

L'équilibre du pont, au point de vue des capacités, n'est pas la seule condition à réaliser. Pour éviter les accrochages, qui peuvent survenir, en raison de l'amplification considérable que l'on utilise, il faut blinder, très soigneusement, toutes les connections, reliant les différentes parties de l'appareil, et mettre chacun de ces blindages à la terre.

Enfin, il est toujours utile de faire la prise de terre du pont, non pas directement en reliant le curseur de la règle à la terre, mais par l'intermédiaire d'un pont auxiliaire, selon la méthode dite de Wagner (12).

Il y a un second moyen d'utiliser l'oscillographe cathodique comme détecteur, c'est d'avoir recours à la position dite de balayage. Le balayage a pour effet de déconnecter les plaques horizontales et de les relier à un oscillateur, appelé base de temps. La fréquence de cette base de temps peut se contrôler, grâce à une commande fixée sur le tableau de l'appareil et elle peut se régler de telle façon que sa fréquence soit multiple ou sousmultiple de celle qui est appliquée aux plaques verticales. Dans ces conditions, la forme réelle de l'onde appliquée aux plaques verticales, qui apparaît sur l'écran, est celle d'une

sinusoïde. Quand le pont est en équilibre, aucune onde alternative n'attaque les plaques verticales et, comme dans le cas précédent, une droite apparaît sur l'écran.

N o t e - L'utilisation de l'oscillographe cathodique, comme indicateur de zéro avait, déjà, été faite par quelques expérimentateurs américains (Grinnel Jones, Karol J., Mysels et Walter Juda) (13), qu'ils avaient adapté à un pont de Wheatstone ; il m'a paru préférable de l'associer au pont de Kohlrausch plus maniable et permettant des mesures plus rapides.

Après cet exposé général, je vais donner des détails sur chacun des éléments, qui composent mon appareil, des schémas et des photographies.

Oscillateur -

J'ai utilisé le générateur basse fréquence interférentiel, construit par la Société Industrielle des téléphones.

La tension sinusoïdale basse fréquence s'obtient par le battement de deux oscillateurs de fréquences voisines de 250 kilocycles. J'ai obtenu une précision très grande de l'étalonnage en fréquence, en réglant l'appareil sur 50 cycles, à l'aide d'un oscillographe cathodique. La fréquence utilisée pour toutes mes mesures a toujours été de 500 cycles par seconde et l'erreur que l'on peut commettre sur la fréquence de 500 ne dépasse pas 5 cycles par seconde.

Amplificateur -

J'ai construit un amplificateur à deux étages : un étage de tension constitué par un AF₇ et un étage de puissance par une AL₂ (schéma ci-contre, page 10 bis).

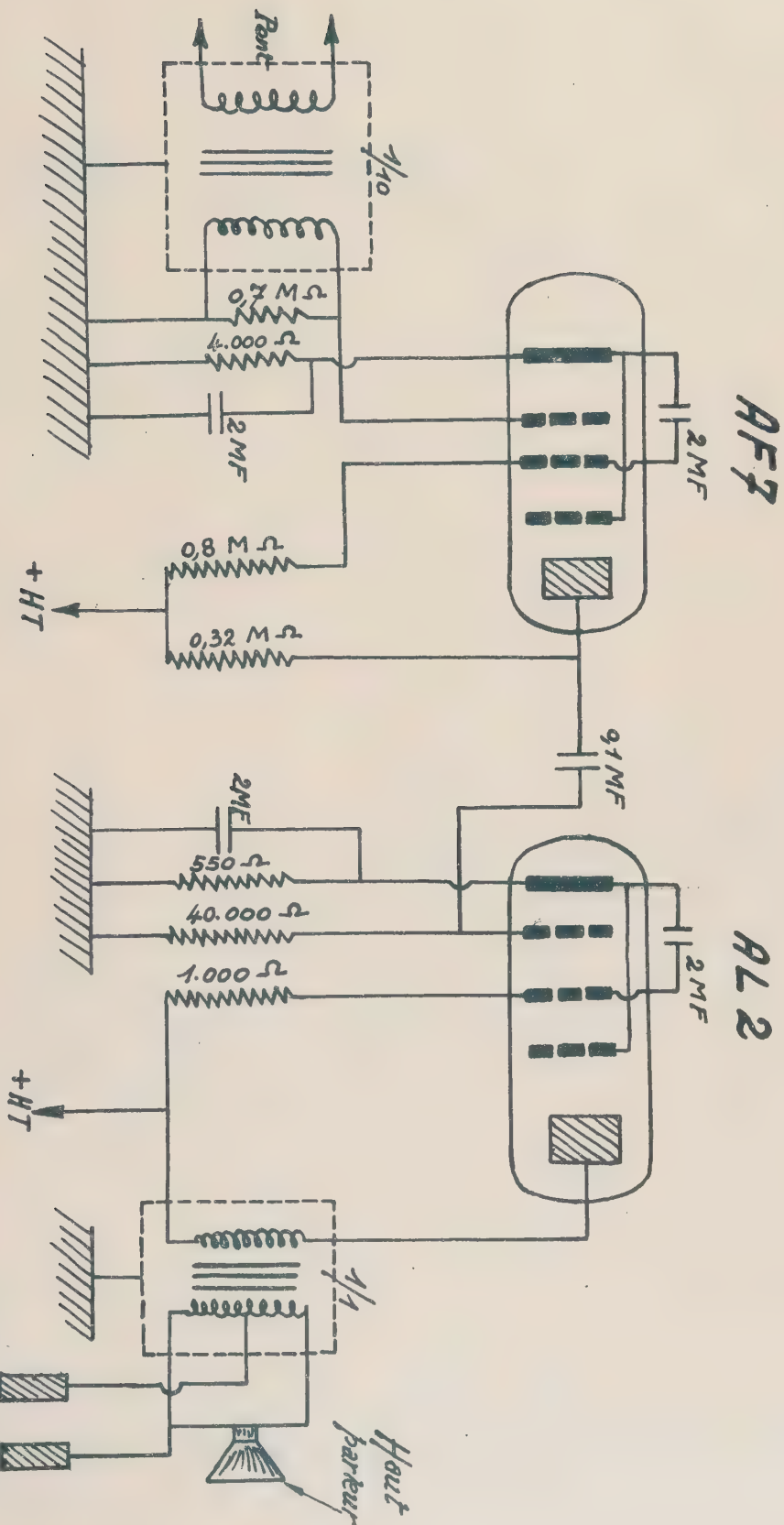
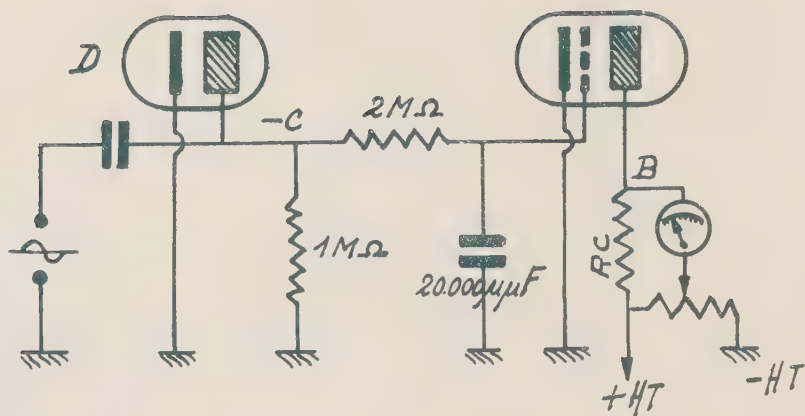
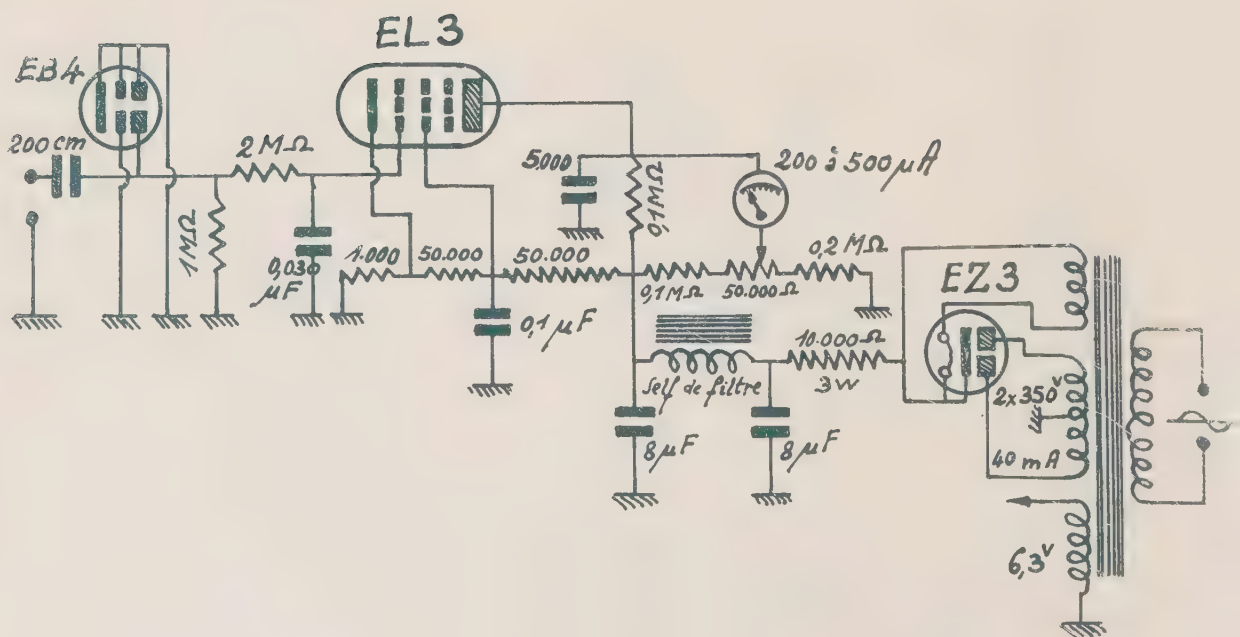


Schéma de l'amplificateur utilisé -
Plaques verticales de l'oscillographe



I. Schéma de principe d'un voltmètre à lampe.



II. Schéma de l'appareil utilisé comme indicateur de zéro.

L'entrée de l'amplificateur se fait par un transformateur de rapport élevé, convenablement blindé. L'amplificateur et son alimentation sont renfermés dans deux boîtes métalliques, soigneusement reliées à la terre.

La sortie est assurée par un transformateur de rapport 1 - 1, dont le secondaire, à impédances variables, est relié en même temps au haut-parleur et aux plaques verticales de l'oscillographe. Je me permets d'insister, particulièrement, sur la nécessité de blinder toutes les connexions qui relient les différentes parties de l'appareil, pour éviter les accrochages qui se produiraient, étant donné l'amplification considérable utilisée : deux étages pour l'amplificateur lui-même et deux à l'intérieur de l'oscillographe cathodique.

Certains auteurs ont préconisé l'emploi d'amplificateurs dits accordés, c'est-à-dire qui n'amplifient qu'une seule fréquence, celle de 500 par exemple (14). Leur construction est très simple, puisqu'il suffit de placer un circuit-bouchon, accordé sur la fréquence désirée, dans le retour-grille de la dernière amplificatrice, mais cette modification ne présente aucun avantage.

Cet appareil est celui dont je me suis servi, constamment, pour mes déterminations précises de conductivité.

Au cours de mes recherches, j'ai, cependant, eu l'occasion d'expérimenter un autre indicateur de zéro que l'oscillographe cathodique qui, s'il n'a pas la précision de ce dernier, ne mérite pas moins d'être signalé. Il s'agit du voltmètre à lampe. On trouvera ci-contre le schéma de l'appareil que j'ai construit (p. 10 ter). Le principe en est bien connu et je ne le rappellerai que brièvement.

Une diode D est shuntée par sa résistance de charge et attaquée par l'intermédiaire d'un condensateur. Le courant redressé fait apparaître une tension négative, à l'extrémité C de la résistance. Cette tension est appliquée, à travers une résistance de filtrage découplée à la masse, à la grille d'une penthode à forte pente. Le courant anodique de cette dernière diminue donc et, par suite de la présence d'une résistance de charge, dans son circuit plaque, la tension à l'extrémité de cette résistance augmente. Pour faire apparaître ces variations de tension, on place un microampèremètre (gradué de 0 à 500 microampères) entre l'anode de la penthode et le curseur d'un potentiomètre P, placé en pont entre le + H.T. et le - H.T. Le zéro de l'appareil s'obtient par la manoeuvre du potentiomètre P, en l'absence de tout signal. Le microampèremètre doit être ramené au zéro. On branche, alors, les deux entrées du voltmètre à la sortie de l'amplificateur, qui fait suite au pont de mesures ; l'appareil dévie, sa déviation étant proportionnelle au potentiel alternatif, fourni par l'amplificateur. On déplace le curseur de la règle du pont de façon à ramener le microampèremètre à zéro ; le pont est, alors, en équilibre.

Nous avons branché, en même temps, les trois détecteurs de zéro : l'oscillographe, le haut-parleur et le voltmètre ; ils nous ont donné, tous trois, des indications concordantes, c'est-à-dire qu'au silence du haut-parleur correspondait le zéro du microampèremètre et la droite sur l'écran de l'oscillographe. Mais la préci-

sion du voltmètre à lampe s'est révélée assez faible ; en effet, si l'on peut apprécier, avec l'oscillographe, un déséquilibre du pont, qui se traduit, sur la règle, par une distance de $1/2$ millimètre (voir reprod. d'une photog. r. 14 bis) ; le son ne permet d'apprécier qu'une déviation de 1 millimètre et le voltmètre de 2 millimètres.

(On trouvera des renseignements utiles sur les voltmètres à lampe dans : Archives de Physique biologique, janvier 1939, l'Emploi de l'oeil cathodique dans les mesures de conductibilité d'électrolites, par A. de Souza) (11).

En terminant je dirai quelques mots, non plus d'un appareil de zéro, mais d'un appareil à lecture directe, que j'ai expérimenté. Il s'agit d'un Ohmmètre. Le principe en est le suivant. On mesure la tension alternative, qui existe aux bornes de la cuve électrolytique. Si cette dernière est en série avec une résistance très grande, devant sa propre résistance, on peut admettre que le courant qui la traverse est constant ; la tension aux bornes de la cuve sera donc proportionnelle à la résistance du liquide contenu dans la cellule. Pour mettre en évidence cette tension, il faut l'amplifier considérablement. A cet effet, on utilise deux étages successifs d'amplification en tension (2 6 F 5), puis un étage de puissance formé par un push-pull de 6 V 6. La tension alternative est redressée par une valve 506 et mesurée à l'aide d'un milliampèremètre (0 à 50 milliamp.).

L'appareil est facilement gradué, par comparaison, en mettant à la place de la cuve une boîte de résistance

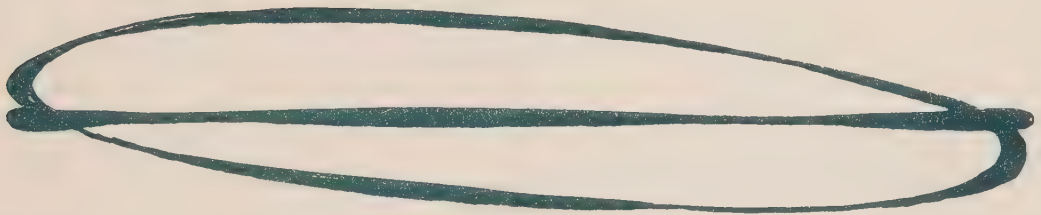
étalon et en notant pour 1 ohm, 10 ohms, 100 ohms, etc..., la déviation du milliampèremètre.

Le vice de cet appareil est que, n'étant pas un appareil de zéro, il est soumis aux variations du secteur, qui détruisent, à chaque instant, son réglage. La tension continue, destinée à alimenter les plaques des lampes amplificatrices doit être constante, il est donc nécessaire de la stabiliser ; j'y suis parvenu en employant quatre éléments stabilovolts et j'ai obtenu de bons résultats.

=====

Légende -

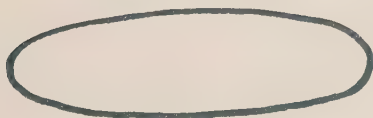
La droite représente l'équilibre du pont, l'ellipse un déséquilibre se traduisant par une distance de 2 mm. sur la règle de 1 mètre de long (d'où possibilité d'apprécier le déséquilibre correspondant à 0,5 sur la règle).



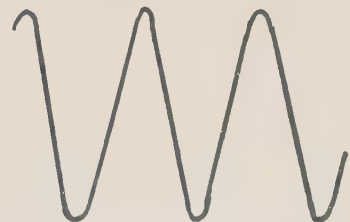
Apparences de l'écran de l'oscillographe

- Déséquilibre du pont -

I^{re} Méthode
(Voir page 8)

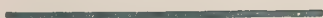


II^e Méthode
(Voir pages 9-10)



Equilibre du pont

I^{re} Méthode



II^e Méthode



THERMOSTAT (15)

Tous les expérimentateurs, qui ont fait des mesures de conductivité, ont reconnu la nécessité de les faire à une température bien constante et bien connue. Il faut utiliser un thermostat. Cependant, il existe un coefficient de température, puisque on sait que :

$$\Lambda_t = \Lambda_{18} [1 + c (t - 18)]$$

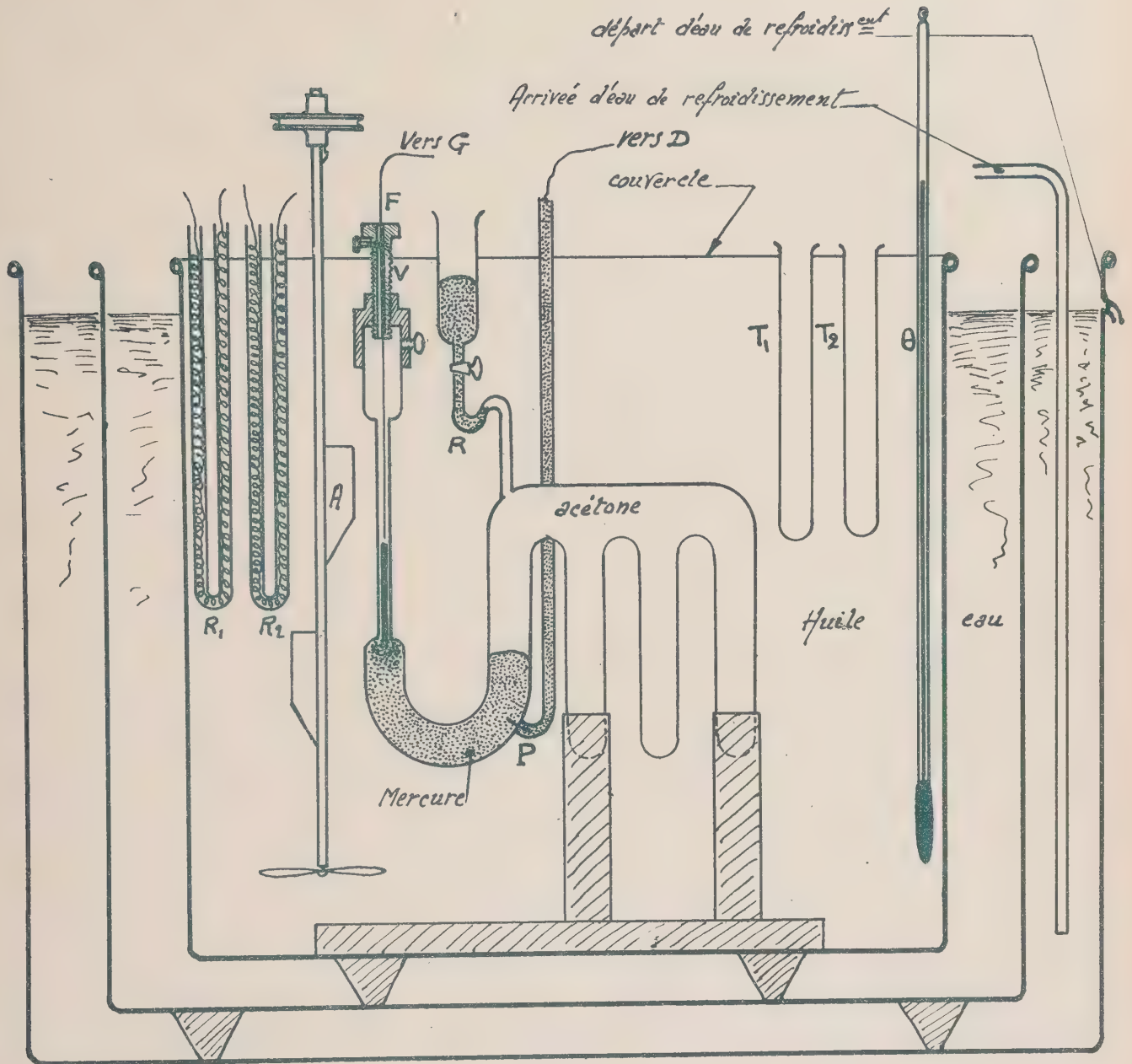
avec
$$c = \frac{c_u \Lambda_c + c_v \Lambda_a}{\Lambda_c + \Lambda_a} \quad (16)$$

c_u et c_v étant les coefficients de température des conductivités du cation et de l'anion. On pouvait, donc, songer à mesurer simplement la conductivité à une température $\underline{x}$ et à faire la correction voulue, grâce au coefficient approprié. Cette pratique présentait l'inconvénient de faire intervenir un coefficient $\underline{c}$ à mesurer. En outre, on n'avait jamais la certitude, dans ces conditions, que la température de la masse de liquide, contenue dans la cellule, était uniforme. C'est la raison pour laquelle j'ai préféré adopter la solution du thermostat, malgré les difficultés de construction qu'il y avait à vaincre. Pour pouvoir comparer le résultat de mes mesures, avec celles qui figurent dans le recueil des constantes, et les résistivités d'eaux minérales mesurées par différents laboratoires, avec mes propres déterminations, il était indispensable d'adopter la température de 18°, puisque toutes les mesures, qui me servaient de termes de comparaison, avaient été faites à cette température. Ajoutons qu'aujourd'hui, pour toutes les déter-

minations de conductivité d'électrolytes, les auteurs tendent à l'abandonner, pour adopter 25°, température plus facile à obtenir. En effet, 18° est une température mal choisie, car, pendant l'été, la température ambiante du laboratoire lui est supérieure et, en hiver, elle peut lui être légèrement inférieure.

Le thermostat que j'ai construit comprend (voir ci-contre 16 bis) : un récipient cylindrique A, en tôle émaillée, contenant environ 30 litres, rempli d'huile afin de réduire au minimum la capacité constituée par l'ensemble cellule-thermostat. Il est plongé dans un deuxième récipient, également cylindrique B, dont le diamètre est supérieur au premier, d'environ 10 cm. Enfin, le récipient B est contenu, à son tour, dans une cuve C, dont le diamètre est encore supérieur d'une dizaine de centimètres à celui de B. L'intervalle séparant A de B est rempli d'eau. Dans l'intervalle B C circule de l'eau, dont on règle le débit par un robinet à pointeau. Les deux cuves concentriques extérieures forment le système de refroidissement, bien moins brutal que s'il n'y avait qu'une seule cuve, l'enveloppe B servant, en quelque sorte, de tampon entre l'eau circulante et le thermostat.

La capacité de l'ensemble étant élevée, elle atteint environ 80 litres de liquide, l'inertie de système sera grande, les échanges de température lents et l'appareil, une fois bien réglé, se dérèglera difficilement.



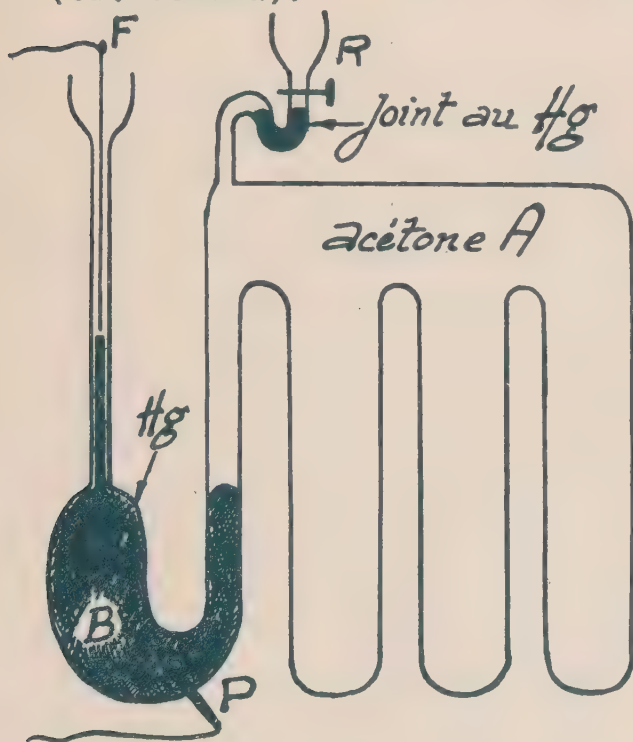
R_1 : Résistance de compensation permanente — R_2 : Résistance d'appoint
 T_1, T_2 , etc.... tubes de mesure — θ : Thermomètre au $\frac{1}{50}$ de degré
 A : agitateur — V : Vis micrométrique — F : fil de molybdène
 R : Régulateur

Considérons, maintenant, le thermostat lui-même, faisant porter notre attention sur les trois points suivants : l'agitation, le système régulateur, le chauffage.

L'agitation se fait par un moteur de 1/30 HP. Il entraîne un agitateur à ailettes et à palettes. Pour obtenir une bonne agitation, il faut régler sa vitesse, aux environs de 120 tours par minute.

Le système régulateur est formé d'un récipient à quatre branches, dont la dernière est recourbée en réservoir et terminée par un capillaire de très faible diamètre

(cf. schéma).



A l'aide du robinet R, on introduit dans l'appareil une quantité d'acétone suffisante pour remplir les trois dernières branches; ensuite le mercure, qui prend place dans le réservoir B. Pour éviter la fuite de l'acétone, qui s'échappe, facilement, par les robinets, on place un joint au mercure en R ;

alors, on immerge le régulateur dans un bain dont la température est aussi voisine que possible de celle à laquelle on veut le faire fonctionner ; on laisse l'appareil s'équilibrer, pendant quelques minutes, dans le bain. Si les proportions de Hg et d'acétone ont été bien choisies,

le mercure monte dans le capillaire. Pour être dans les meilleures conditions possibles, il est nécessaire qu'il atteigne à peu près la moitié de la hauteur du capillaire pour la température choisie. On ferme, alors, le robinet R et l'appareil est prêt à fonctionner comme régulateur :

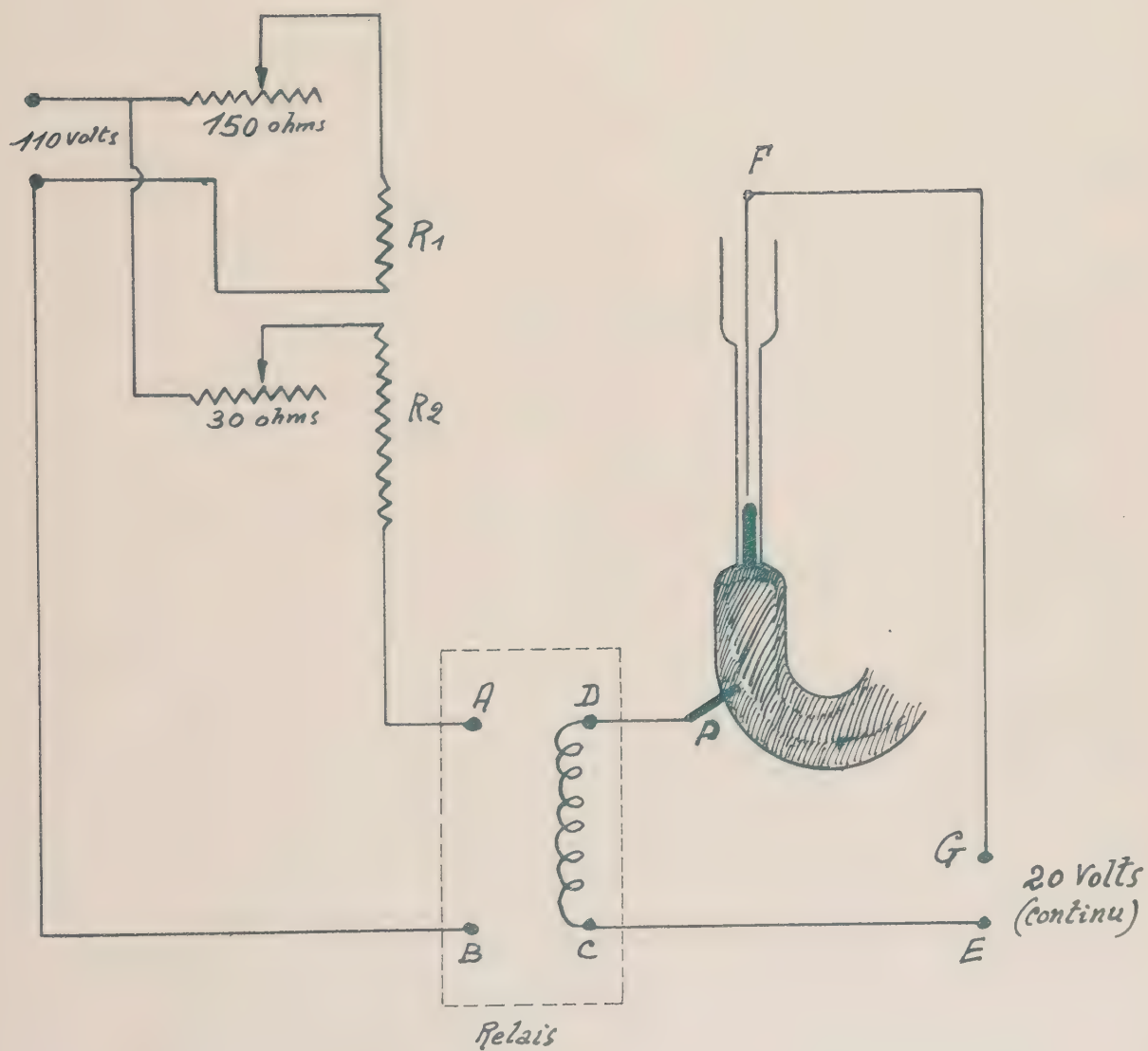
1° Le réservoir B présente un contact P (fils de Pt soudé dans le verre) aboutissant dans un tube plein de mercure T, dépassant le couvercle du thermostat.

2° Un fil de molybdène F, très fin, est placé dans le tube capillaire (voir fig. ci-contre page 18 bis).

(ce type de régulateur est dû à M. le Professeur Sadron, de la Faculté des Sciences de Strasbourg).

Chauffage - Il est assuré par deux résistances différentes, chacune enfermée dans un tube de pyrex, courbé en U, qui s'encastre dans le bord du couvercle du thermostat.

L'une, la résistance R_1 , a une valeur telle qu'elle permet d'amener la température du thermostat jusqu'à 17°, c'est-à-dire un degré au dessous de la température désirée. Un rhéostat de 150 ohms est intercalé dans son circuit, ce qui permet de faire varier l'intensité du chauffage, dans de notables proportions. Cette résistance R_1 chauffe en permanence, elle est dite de compensation permanente. La résistance R_2 , résistance d'appoint, doit porter le liquide du thermostat de 17 à 18° ; comme la précédente, son circuit d'utilisation comporte un rhéostat (30 ohms) et les points A et B de ce circuit sont re-



liés aux bornes d'un relais, servo contax. L'excitation de ce relais est assurée de la façon suivante : un redresseur, fournissant 20 volts continus, a l'un de ses pôles E (le + par exemple) directement connecté, en C, à la bobine d'excitation du relais, dont l'autre point D est réuni au contact P du régulateur. L'extrémité F du fil de molybdène est reliée à l'autre pôle G du redresseur. Le fil de molybdène, grâce à une vis micrométrique (voir fig. page 16 bis), peut descendre ou monter, d'une très petite distance, dans le capillaire. Ce fil étant placé dans le capillaire à une hauteur convenable, c'est-à-dire affleurant le mercure, pour une température de 18° exactement, le fonctionnement du système est alors facile à prévoir : lorsque la température est inférieure à 18°, le circuit de la bobine est ouvert, le relais n'est pas excité et les deux résistances R_1 et R_2 chauffent. Quand la température atteint 18°, le mercure arrive au contact du fil de molybdène, ferme le circuit de la bobine d'excitation de l'électro-aimant, le relais fonctionne et coupe le circuit de la résistance R_2 .

Fonctionnement du thermostat - On met en marche simultanément le système de refroidissement et la résistance R_1 : pendant quelques heures, on laisse l'appareil s'équilibrer et on règle R_1 , de façon à obtenir, en régime stable, une température d'environ 17°. Ce but étant atteint, on met en circuit la résistance R_2 et on règle la hauteur de fil de molybdène, dans le capillaire, pour que la coupure ait lieu à 18°. Après environ 2 heures, l'appareil est en

régime stable et, à moins de variations considérables dans la température ambiante ou dans celle de l'eau de refroidissement, il ne doit pas se dérégler.

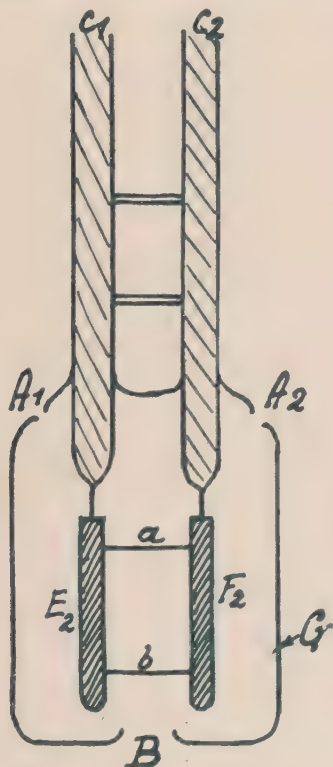
Ce thermostat m'a donné d'excellents résultats car un thermomètre, gradué au 1/50 de degré, qui y était placé à demeure, n'a jamais présenté des écarts supérieurs à une demi division.

Pour la réalisation de mesures rapides et précises, j'ai imaginé le dispositif suivant. Le couvercle du thermostat est fait d'une plaque de duralumin, perforée de 18 trous, dans lesquels peuvent s'encaster autant de tubes, contenant les liquides dont on veut mesurer la conductivité. Pour chaque mesure, j'ai pris deux tubes, dont l'un sert au lavage de l'électrode, l'autre à la mesure proprement dite. Ainsi, les opérations de lavage sont simplifiées et avant la mesure elle-même, l'électrode est toujours plongée dans un liquide absolument identique à celui qui va être mesuré.

Pour la construction et la mise au point de ce thermostat, je me suis inspiré des publications de C. Marie et R. Marquis et de A. Lalande (15).

Description de la cellule utilisée

La cellule, dont je me suis servi, présente des plaques d'environ 2 cm^2 , séparées par une distance de $1/2 \text{ cm}$. Elles sont en platine et j'ai pris la précaution de les platiniser soigneusement. La rigidité du système est assurée par deux petites baguettes de verre a et b.



La caractéristique de cette cellule est son remplissage automatique : une gaine de verre G assure la protection des électrodes et, lorsque on immerge le système dans le tube contenant le liquide, la cellule se remplit, complètement, par les orifices A_1, A_2, B . Les contacts se font par l'intermédiaire de deux petits tubes c_1 et c_2 , remplis de mercure, auxquels sont soudées les parties terminales

de chacune des électrodes E_1, E_2 . Le lavage se fait comme cela a été indiqué précédemment. Avant de faire la mesure, on immerge la cellule, pendant 10 minutes environ, dans le tube, afin de permettre l'établissement de l'équilibre entre la température de la cellule et celle du bain, qui est de 18° . Cette cellule m'a donné d'excellents résultats car le coefficient de cuve n'a jamais présenté des variations de plus de $0,7/100$.

Je signale que, pour des mesures de très haute précision, des auteurs américains et allemands (17) ont construit des électrodes spéciales, pour lesquelles l'effet d'électrode et de polarisation est pratiquement nul et les variations de coefficient de cuve très inférieures au 1/1000. Mais ces cellules sont d'un maniement difficile et de construction très délicate et je ne fais que les signaler en passant.

Remarques relatives aux électrodes
et au coefficient de cuve K

J'ai essayé successivement trois cellules du modèle décrit ci-dessus et j'ai adopté la troisième car, seule, elle m'a donné un coefficient de cuve pratiquement constant. Les électrodes avaient été platinées très soigneusement de nombreuses fois par électrolyse sous très faible intensité d'une solution de chlorure de Pt à 2 % . Au moyen de solution de KCl $\frac{N}{10}$, $\frac{N}{50}$, $\frac{N}{100}$, exactement titrées et réalisées à partir de KCl pur et d'eau distillée, j'ai déterminé le coefficient de cuve K ; et les valeurs extrêmes de K , pour la cellule considérée, ont été $K_1 = 6,03$ et $K_2 = 6,07$. Pour réduire les erreurs au minimum, le coefficient K était mesuré avant chaque série de mesures et introduit dans les calculs des résistivités de la série considérée.

Les mesures terminées, la cellule était plongée dans un tube contenant de l'eau bidistillée.

Cette précaution est indispensable. En effet, ayant laissé séjourner par inadvertance, la cellule dans un tube contenant une solution de sel de Ca, j'ai constaté, lors des mesures suivantes, que le coefficient de cuve K avait varié d'une quantité appréciable. J'ai supposé que l'électrode était "empoisonnée" par absorption en surface des ions calcium. J'ai alors laissé séjourner les électrodes plusieurs jours dans l'eau bidistillée, et je les ai re-platinées : le coefficient K a repris sa valeur normale.

Au cours des mesures portant sur les Eaux Minérales, j'ai constaté la présence sur les électrodes platinées de très petites bulles de CO_2 . Mais ce phénomène est pratiquement impossible à éliminer.



CHAPITRE II

APERÇU SUR LES THÉORIES MODERNES RELATIVES AUX ÉLECTROLYTES (4 bis)

Application aux solutions salines renfermant plusieurs ions

D'après Arrhénius (18) un électrolyte contient deux espèces d'éléments dissous : les ions, particules chargées, qui transportent les charges électriques et les molécules, non dissociées ou inactives, qui ne les transportent pas. Il était alors tout naturel de définir le coefficient d'ionisation comme étant le rapport du nombre de molécules dissociées, présentes dans la solution, au nombre de molécules totales.

Au sujet de cette théorie d'Arrhénius, il est intéressant de rappeler que ce sont les constatations de Van't Hoff (20) qui lui ont préparé le terrain. Cet auteur avait, en effet, constaté que les valeurs de la pression osmotique des solutions d'électrolytes, calculées par la théorie et déterminées expérimentalement, étaient différentes. Si l'on dissout une molécule-gramme d'électrolyte, dans un volume V de solvant et si l'on opère à une température absolue T , la pression osmotique théorique d'une telle solu-

tion est donnée par $PV = RT$, avec R constante des gaz $= 8,315 \cdot 10^7$ ergs.

Pour être en accord avec l'expérience, Van't Hoff introduisit un coefficient de correction i et écrivit :

$$PV = iRT$$

i étant le rapport de la pression osmotique observée à la pression osmotique théorique.

Des anomalies semblables furent constatées pour les tensions de vapeur, les points d'ébullition, les points de congélation, et i était, de la même façon, égal au rapport de l'élévation observée du point d'ébullition à l'élévation théorique. Arrhénius (21), Planck (22) et Kohlrausch, par l'étude des conductivités, avaient, par ailleurs, montré que le coefficient d'ionisation est :

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{c}{c_\infty}} \quad \text{En effet : } 1 = c\alpha$$

(c = concentration).

Lorsque $\alpha = 1$, c'est-à-dire lorsque la solution est complètement ionisée, $c = 1 + \frac{c}{c_\infty}$, d'où la valeur de α .

Le coefficient de correction i et le coefficient d'ionisation α sont d'ailleurs reliés par une relation simple.

Soit p , le nombre d'ions provenant de la dissociation complète d'une molécule d'électrolyte.

Si l'on considère une molécule, la fraction dissociée sera α et le nombre d'ions $p\alpha$; il restera $1 - \alpha$ molécules non dissociées, de sorte que le nombre total de particules sera : $i = 1 - \alpha + p\alpha = 1 + \alpha(p - 1)$.

Par exemple, dans le cas de deux ions, $i = (1 + \alpha)$.

La théorie classique des électrolytes à cette époque se basait sur les trois points suivants :

1^o) Le coefficient d'ionisation α , défini plus haut.

2^o) La préexistence de l'ionisation dans la solution, en l'absence de passage de tout courant.

3^o) L'équilibre existant entre les molécules non dissociées et les ions, suivant la loi d'action de masse de Guldberg et Waage.

Si l'on appelait (A) et (C) les concentrations de l'anion et du cation et (AC) la concentration des molécules non dissociées, on pouvait écrire :

$$\frac{(A) \times (C)}{(AC)} = K$$
 (constante dépendant de la pression et de la température).

Cette loi d'action de masse, appliquée aux conductivités, conduisait à la loi de dilution d'Ostwald (23) qui s'écrit (cas de deux ions) :

$$\frac{\Lambda^2 \times \gamma}{\Lambda_{\infty}(\Lambda_{\infty} - \Lambda)} = K_{\gamma}$$
 avec Λ = conductivité équivalente, Λ_{∞} = conductivité limite, à dilution infinie et γ = concentration moléculaire.

Mais, si cette théorie classique rendait parfaitement compte de l'expérience pour certains électrolytes, pour d'autres, le désaccord était complet.

Dès les premiers travaux sur les électrolytes, les auteurs avaient été amenés à les diviser en deux grandes classes :

1^o) Les électrolytes forts, c'est-à-dire ceux dont le degré de dissociation était au moins supérieur à 0,5 et parmi lesquels on peut ranger la plupart des sels neutres, en solution aqueuse, les sels d'ammonium, les acides forts et les acides sulfoniques, les bases ammonium tétra-substituées, etc ...

2^o) Les électrolytes faibles, c'est-à-dire ceux dont le degré de dissociation reste très faible par rapport à l'unité, parmi lesquels on peut citer la plupart des acides organiques, l'ammoniaque, beaucoup de bases organiques et quelques sels neutres, comme : cdCl^2 , cdBr^2 , cdI^2 , HgCl^2 , ... , etc ...

L'accord entre l'expérience et la théorie était bon pour les électrolytes faibles (acide acétique), mais très mauvais pour les électrolytes forts (KCl , NaCl , etc...) ; et c'est de ce désaccord que partit Lewis (24) pour formuler sa théorie de l'activité, qui se révéla, par la suite, si féconde.

Considérons la réaction suivante :



écrivons-la sous forme de réaction ionique :



Dans la solution de AgCl , il s'établit un équilibre entre le sel dissous et le sel solide, d'une part, et entre les molécules dissoutes, non dissociées, et les ions Ag_+ et Cl_- d'autre part ; l'équilibre s'écrit, alors, de la façon suivante :



Appliquons la loi d'action de masse à cette équation, nous avons, si l'on appelle γ les concentrations moléculaires :

$$\gamma_{Ag+} \gamma_{Cl-} = K_{\gamma} \gamma_{AgCl}^{sol}$$

La valeur $1/AgCl^{sol}$ est constante et $K_{\gamma} \gamma_{AgCl}$, désigné par P, est appelé produit de solubilité.

Si la théorie classique est vérifiée, le produit de solubilité P doit rester constant ; or, il n'en est rien, puisque on a constaté expérimentalement, en mesurant P, que tous les électrolytes forts, tels : KCl, NO^3K , $(NO^3)^2Pb$, etc..., avaient un produit de solubilité, qui variait de façon considérable avec la concentration totale. C'est alors que Lewis émit l'hypothèse que, seule, une fraction déterminée des concentrations l/A (pour l'anion), l/C (pour le cation), jouaient un rôle dans l'équilibre de solubilité. Si l'on appelle f_A et f_C ces fractions actives, on peut écrire que $\gamma_i = a_i \times f_i$ (ceci pour un ion en général) et revenant aux notations précédentes :

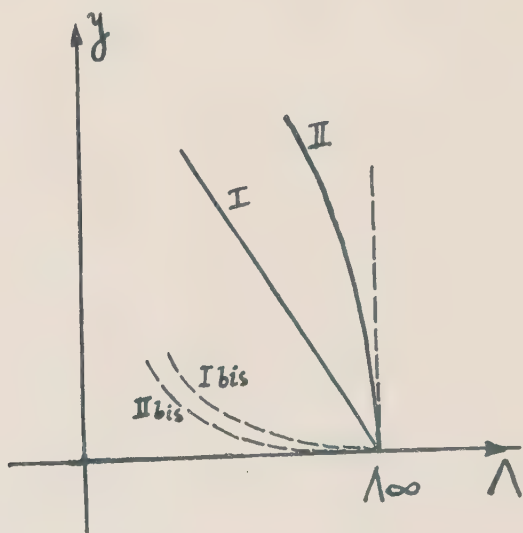
$$(\gamma_A \times f_A)(\gamma_C \times f_C) = P_{AC} = \text{constante.}$$

Donc, Lewis avait démontré que la loi d'action de masse s'appliquait aux électrolytes forts, si l'on avait soin de remplacer, dans le calcul du produit de solubilité, les concentrations par les activités. Je ne reviendrai pas sur cette notion d'activité, tout intéressante qu'elle soit, mais elle représente le premier essai de correction de la théorie classique.

Si la loi d'Ostwald (23) s'était appliquée aux électrolytes forts, on aurait eu pour les électrolytes binaires :

$$\frac{\Lambda_y^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)} = K$$

La courbe I (ci-contre), représentant γ en fonction de Λ , aurait rencontré l'axe des Λ au point d'abscisse Λ_∞ , pour lequel le coefficient angulaire de la tangente à la courbe aurait eu la valeur finie $\frac{-K}{\Lambda_\infty}$; or, l'expérience montre que les courbes obtenues (I bis) sont tangentes à l'axe des Λ . Pour les électrolytes donnant plus de deux ions, le coefficient angulaire devrait être infini, alors qu'il est également nul (courbes II et II bis).



Ces contradictions conduisirent Kohlrausch (25) à adopter, pour les conductivités, une formule purement empirique :

$$\Lambda = a - b\sqrt{\gamma}$$

a et b étant des constantes et γ désignant la concentration moléculaire.

La théorie classique ne rendait pas compte des propriétés des électrolytes forts ; de nombreux auteurs s'appliquèrent à édifier des théories susceptibles d'en expliquer les anomalies. Je passerai sous silence les théories de Ghosh (26) et de Milner (27), malgré tout l'intérêt qu'elles présentent, pour ne m'arrêter qu'à la théorie de Debye-Hückel (reprise et complétée par Falkenhagen et Onsager) (4 bis). La théorie d'Arrhénius tenait compte de l'équilibre entre molécules dissociées et non dissociées,

mais non des forces électrostatiques, qui s'exercent entre les différents ions, au sein de la solution. La théorie de Debye-Hückel fait donc intervenir les forces de Coulomb, qui s'exercent entre les ions. Elle introduit deux notions capitales, que je vais définir : le nuage d'ions et le temps de relaxation.

1/- Le nuage d'ions - Soient un ion chargé positivement et un rayon vecteur très court, ayant pour origine cet ion. Soit dV un élément de volume, situé à l'extrémité de ce rayon vecteur. Quelle est la charge électrique contenue dans ce volume dV ? Voici ce que dit Falkenhagen à ce sujet :

" La charge du volume dV sera négative. En effet,
 " la probabilité pour qu'un ion négatif se trouve à une
 " certaine distance de l'ion positif considéré est,
 " suivant le théorème de répartition de Boltzmann,
 " supérieure à la probabilité pour qu'un ion positif
 " se trouve à la même distance. L'ion central positif
 " est, ainsi, entouré d'un nuage d'ions, ayant une cer-
 " taine densité électrique, et dont la charge moyenne,
 " dans le temps, est égale et de signe contraire à
 " celle de l'ion central lui-même."

Par leurs calculs, très complexes, Debye et Hückel ont montré que l'épaisseur de ce nuage d'ions était de l'ordre de : $\frac{1}{\alpha} = \frac{10^{-8}}{\sqrt{\gamma}} \text{ cm,}$ avec
 γ = concentration moléculaire.

2/- Le temps de relaxation (28) - Cette notion présente une grande importance, pour l'application de la

théorie aux phénomènes de conductivité. Lorsqu'une solution est soumise à un champ électrique, le mouvement des ions, sous l'action du champ, entraîne une déformation du nuage ionique, précédemment défini. Mais les forces de Coulomb agissent à nouveau pour reconstituer ce nuage ionique. Pour qu'il se reforme, il faut un certain temps : c'est le temps de la relaxation du nuage d'ions θ . En d'autres termes, tout se passe comme si l'on faisait disparaître, au temps zéro, l'ion central et, par conséquent, le champ ; et, si l'on suit la variation de la densité électrique, en fonction du temps, à partir du temps zéro, on obtient une courbe qui définit le temps de relaxation. Debye et Falkenhagen ont calculé ce temps de relaxation, qui est de l'ordre de : $\frac{10^{-10}}{8}$ sec.

L'application de la théorie de Debye-Hückel aux phénomènes de conductivité présentait de grandes difficultés mathématiques, car on se trouvait en milieu perturbé, les ions se déplaçant au sein de la solution ; il fallait, évidemment, tenir compte du temps de relaxation et la distribution des ions ne pouvait plus être calculée par le principe de Boltzmann. Le problème a été, cependant, résolu par Debye, grâce à une application convenable des équations d'Einstein relatives au mouvement brownien :

- " En un point placé devant l'ion en mouvement,
- " c'est-à-dire en un point vers lequel l'ion se déplace,
- " la densité électrique du nuage d'ions doit croître avec
- " le temps. Cette densité électrique, par contre, décroît
- " en un point placé derrière l'ion en mouvement. Comme

" le temps de relaxation est fini, la densité devant l'ion
 " sera un peu plus faible que sa valeur d'équilibre, un
 " peu plus forte en arrière de l'ion."

Mais un deuxième effet se surajoute. Si j'envisage un ion positif, entouré d'un nuage d'ions négatifs, ces derniers, sous l'influence du champ, se déplacent en sens inverse et entraînent le solvant. L'ion positif donné ne se meut plus dans un milieu en équilibre, mais bien dans un milieu qui se déplace en sens inverse ; une nouvelle correction des calculs est donc à faire ; c'est ce que Debye-Hückel ont appelé la correction due à l'électrophorèse (29).

On voit donc la complexité mathématique d'une semblable théorie ; mais elle a conduit à des résultats intéressants, puisqu'elle a permis de calculer l'activité et, en ce qui concerne la conductivité, d'aboutir à la même formule que Kohlrausch avait déterminée expérimentalement ; en conséquence, d'établir la formule suivante :

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (a + b\Lambda_{\infty})\sqrt{\gamma} \quad (30),$$

qu'il est facile de rapprocher de celle de Kohlrausch :

$$\Lambda = a - b\sqrt{\gamma}.$$

Application de la théorie Debye-Hückel aux mélanges d'électrolytes

Le problème des mélanges électrolytes a été envisagé par Onsager et Fuoss dans une publication intitulée :
 "Processus irréversibles dans les électrolytes : diffusion, conductivité et viscosité des mélanges quelconques d'électrolytes forts" (Journal american-chemical society 1932)(31).

L'originalité de ces auteurs a été d'envisager d'un même point de vue la diffusion, la viscosité et la conductivité ; ces trois phénomènes conduisant aux mêmes développements mathématiques de la théorie, puisqu'on peut écrire :

$$F(c) = F(o) - \propto \sqrt{c}$$

pour chacune de ces propriétés, $\propto \sqrt{c}$ représentant l'influence des forces ioniques et $\propto$ étant une fonction de la vitesse ionique.

Ces auteurs définissent ce qu'ils appellent l'effet de mélange, qui, d'ailleurs, avait été mis en évidence expérimentalement par Bennewitz, Wagner et Kùchler (32) (étude des mélanges NaCl, HCl) et par Bray et Hunt (33). Par effet de mélanges, ils entendent que le principe isoionique ne s'applique plus, c'est-à-dire que si l'on suppose, mises en présence, deux solutions isoioniques de volume v_1 et v_2 et de conductibilité spécifique χ_1 et χ_2 , la conductivité du mélange n'est plus donnée par :

$$\chi = \frac{\chi_1 v_1 + \chi_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

" La théorie prédit que, pour des électrolytes binaires (en accord avec la règle empirique de Kohlrausch), la mobilité d'un ion, pour une concentration totale donnée, est indépendante de l'ion qui lui est associé, c'est-à-dire, par exemple, que *Acce* est le même dans une solution de KCl $\frac{N}{100}$ que dans une solution de HCl $\frac{N}{100}$. Au contraire, dans un

" mélange $\text{HCl} = \text{KCl}$, la théorie prédit que des ions rapides H seront ralentis, tandis que les ions lents K seront accélérés en proportion et que les ions Cl se déplaceront pratiquement avec leur vitesse usuelle. Cet effet de mélange a été, comme nous l'avons dit, reconnu expérimentalement d'une part, calculé d'autre part grâce à la théorie et les résultats des calculs ont été confrontés avec l'expérience" (31) (Onsager et Fuoss).

Le problème théorique était particulièrement ardu dans le cas d'un mélange de n ions, car on aboutissait à un système complexe d'équations différentielles à résoudre :

" En vue d'obtenir une solution exacte de ces équations différentielles pour l'atmosphère ionique, nous introduisons la notation des matrices. Une fois en possession de ce puissant outil mathématique, on peut traiter un système d'équations différentielles linéaires, comme s'il n'en existait qu'une et la généralisation proposée pour passer d'un électrolyte, contenant seulement deux ions différents, à un électrolyte contenant n espèces d'ions, est pratiquement simple." (31)

(Onsager et Fuoss).

En m'inspirant des calculs de Onsager et Fuoss, j'ai déterminé, pour une solution, renfermant un mélange de CO^3HNa et NaCl , dans quelles proportions les ions Cl, CO^3H et Na étaient ralentis ou accélérés, ce qui me fixait l'importance de l'effet de mélange. (On pourrait m'objecter que j'ai fait mes calculs pour des solutions $-\frac{N}{10}-$. Or, à cette

concentration, on est en dehors du domaine de validité de la théorie de Debye-Hückel, qui n'est vérifiée que pour des solutions diluées ; mais dans l'exemple numérique, extrait de l'article d'Onsager et Fuoss, que je citerai tout à l'heure, il est facile de se rendre compte que ces deux auteurs ont fait leurs calculs également pour des solutions

$-\frac{N}{10}--.)$

Dans la partie théorique, qui va suivre, relative à la conductivité des mélanges d'ions, j'ai adopté le plan suivant, que je fais figurer en tête de cet exposé, pour en permettre plus facilement la lecture.

I - Résultats généraux (Onsager et Fuoss) (31)

II - Application de la théorie d'Onsager et Fuoss aux deux cas suivants :

A) Mélange CO_3^{HNa} $-\frac{N}{100}--$, NaCl $-\frac{N}{100}--$

B) Mélange CO_3^{HNa} $-\frac{N}{10}--$, NaCl $-\frac{N}{10}--$

III - Conclusion

IV - Examen de résultats expérimentaux

I - Résultats généraux de la théorie d'Onsager Fuoss (31)

A) Formules - La conductivité de l'ion j dans une solution de s ions est donnée par la formule :

$$(1) \quad \Lambda_j = \Lambda_j^\circ - \left[\frac{1,971 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \Lambda_j^\circ F_j + \frac{28,98 Z_j}{4(DT)^{3/2}} \right] \Gamma^{1/2}$$

Λ_j° étant la mobilité de l'ion à dilution infinie

D = constante diélectrique = 81,17 à 18°

T = température absolue $273 + 18 = 291^\circ$

$$\Gamma_j = \gamma_j Z_j^2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \gamma_j = \text{concentration équivalente de l'ion } j \text{ par litre} \\ Z_j = \text{valence de l'ion} \end{cases}$$

$$\Gamma = \sum \Gamma_j \quad \text{pour tous les ions quel que soit leur signe}$$

Les nombres 1,971 et 28,98 sont déduits par un calcul théorique où interviennent le nombre d'Avogadro N , la constante de Boltzmann k et la charge $\mathcal{E}$ d'un ion monovalent.

La quantité F_j désigne une quantité fonction des mobilités et des concentrations ioniques et dont le mode de calcul sera précisé un peu plus loin. En remplaçant dans (1) les lettres par leur valeur il vient :

$$(2) \quad \Lambda_j = \Lambda_j^\circ - [0,5429 \Lambda_j^\circ F_j + 17,85 Z_j] \Gamma^{1/2}$$

Le calcul de F_j s'effectue de la manière suivante :

On calculera successivement $\Gamma_j = \gamma_j Z_j^2$ puis $\mu_j = \frac{F_j}{\Gamma}$

on dresse le tableau $\omega_{ji} = \frac{\Lambda_j^\circ}{\Lambda_j^\circ + \Lambda_i}$, puis le tableau

$$h_{ji} = \mu_i \omega_{ij} + \delta_{ji} \sum_n \mu_n \omega_{nj}$$

avec δ_{ji} = symbole de Kronecker $\longrightarrow \begin{cases} \delta_{ji} = 0 \text{ si } i \neq j \\ \delta_{ji} = 1 \text{ si } i = j \end{cases}$

On calcule alors les invariants I_1 et I_2 par les formules (cas de 3 ions) :

$$I_1 = h_{11} + h_{22} + h_{33}$$

$$I_2 = h_{11} h_{22} + h_{22} h_{33} + h_{33} h_{11} - h_{12} h_{21} - h_{13} h_{31} - h_{23} h_{32}$$

On en déduit :

$$\alpha = \sqrt{I_2 - I_1 + 1} \quad a = 1 - \frac{\alpha}{\sqrt{I_1 - 1 + 2\alpha}} \quad b = - \frac{1}{\sqrt{I_1 - 1 + 2\alpha}}$$

et enfin

$$F_j = a + b \sum_n (u_j u_n h_{jn})$$

u_j et u_n ayant pour valeur absolue 1 et pour signe les signes respectifs des ions j et n (voir plus loin un exemple de calcul de F pour CO_3HNa , NaCl $-\frac{N}{100}$ -)

B) Application au cas de deux ions (valence 1 - 1)

(sel unique)

Le calcul donne $F_1 = F_2 = 0,293$, cette valeur sera désignée dans la suite par F^*

Chaque ion a donc pour conductivité :

$$(3) \Lambda_j^* = \Lambda_j^0 [0,5429 \Lambda_j^0 F^* + 17,85] \Gamma^{\frac{1}{2}}$$

Il est à remarquer que la conductivité équivalente du sel est :

$$\Lambda^* = \Lambda_1^* + \Lambda_2^* = \Lambda_1^0 + \Lambda_2^0 - [0,5429 (\Lambda_1^0 + \Lambda_2^0) F^* + 17,85 \times 2] \Gamma^{\frac{1}{2}}$$

soit en posant

$$\Lambda^* = \Lambda_1^0 + \Lambda_2^0 \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{F}{2} \quad (\text{concentration du sel})$$

$$\Lambda^* = \Lambda^0 - [0,224 \Lambda^0 + 592] \gamma^{\frac{1}{2}}$$

ce qui est la formule d'Onsager pour un sel unique.

C) Correction de mélange

Dans le cas de plusieurs ions en présence, la valeur de F pour un ion sera différente de F^* , et la conductivité équivalente au lieu d'être donnée par (3) sera donnée par (2).

La variation de conductivité équivalente sera donc :

$$\Delta \Lambda_j = \Lambda_j^* - \Lambda_j = 0,5429 \Gamma^{\frac{1}{2}} \Lambda_j^{\circ} (F_j^* - F_j)$$

donc
$$\frac{\Delta \Lambda_j}{\Lambda_j^{\circ}} = 0,5429 \Gamma^{\frac{1}{2}} (F_j^* - F_j) \quad (4)$$

Cette expression nous permet en somme de prévoir l'effet de mélange $\Delta \Lambda_j$ pour chaque ion.

On en déduira alors la variation $\Delta \lambda$ de la conductivité

de la solution par la formule
$$\Delta \lambda = \sum \left(\frac{\gamma_j \Delta \Lambda_j}{1.000} \right) \quad (5)$$

($\frac{\gamma_j}{1.000}$ = concentration par cc) et la différence relative $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$.

D) Exemples - Le tableau suivant est emprunté au travail d'Onsager et Fuoss ; il est relatif au mélange NaCl - HCl à diverses concentrations, celles-ci étant exprimées en milliéquivalents par litre (v. ci-contre p. 40).

Ce tableau nous montre que les effets observés sont en général inférieurs aux effets calculés, la seule exception (mélange 5.5) correspond d'ailleurs à des effets petits (0,76 %), relativement à la précision que je me suis proposée.

Pratiquement, l'effet calculé représentera donc une limite supérieure.

D'autre part les effets ainsi obtenus sont relativement importants, car il y a une grande différence de mobilité entre les ions H et les autres ions.

Avec des ions de mobilités plus voisines, l'effet de mélange sera plus faible ; comme on n'a pas à considérer pratiquement les ions H dans les eaux minérales, les effets seront alors bien moins importants.

TABLEAU de Onsager et Fuoss

Conc. HCl	Conc. NaCl	$\times 10^3$ obs.	$\times 10^3$ calc.	% obs.	% calc.
100	100	0,94	1,56	1,99	3,31
50	100	0,50	0,95	1,72	3,29
20	100	0,26	0,45	1,44	2,50
10	100	0,15	0,24	1,05	1,68
5	100	0,08	0,12	0,64	0,98
2	100	0,04	0,05	0,35	0,42
50	20	0,17	0,248	0,78	1,14
20	20	0,103	0,139	1,02	1,38
10	20	0,061	0,085	0,98	1,35
4	20	0,034	0,040	0,88	1,03
2	20	0,021	0,021	0,68	0,71
1	20	0,011	0,011	0,40	0,41
12,5	5	0,028	0,0311	0,50	0,55
5	5	0,020	0,0174	0,76	0,66
2,5	5	0,010	0,0106	0,62	0,65
1	5	0,005	0,005	0,49	0,49

II - Application à des mélanges CO_3^{HNa} , NaCl

J'ai choisi ces sels car leur mélange constitue une partie importante de la plupart des eaux minérales. D'autre part, les ions CO_3^{H} et Cl ont des mobilités assez différentes et leur différence est une des plus importantes que l'on puisse rencontrer dans les eaux minérales.

A) Mélange CO_3^{HNa} $-\frac{\text{N}}{100}-$ et NaCl $-\frac{\text{N}}{100}-$

ion	numéro	Γ_j	μ_j	Λ_j°
Na	1	0,02	0,5	43,2
CO_3^{H}	2	0,01	0,25	41
Cl	3	0,01	0,25	65,5

d'où, pour la matrice des ω_{ji}

$$\begin{array}{lll} \omega_{11} = 0,5 & \omega_{12} = 0,514 & \omega_{13} = 0,399 \\ \omega_{21} = 0,486 & \omega_{22} = 0,5 & \omega_{23} = 0,384 \\ \omega_{31} = 0,601 & \omega_{32} = 0,616 & \omega_{33} = 0,5 \end{array}$$

matrice des h

$$\begin{array}{lll} h_{11} = 0,771 & h_{12} = 0,121 & h_{13} = 0,150 \\ h_{21} = 0,257 & h_{22} = 0,661 & h_{23} = 0,154 \\ h_{31} = 0,200 & h_{32} = 0,096 & h_{33} = 0,546 \end{array}$$

Voici les détails des calculs qui m'ont servi à dresser ces deux tableaux :

$$\omega_{12} = \frac{\Lambda_1^\circ}{\Lambda_1^\circ + \Lambda_2^\circ} = \frac{43,2}{43,2 + 41} = \frac{43,2}{84,2} = 0,514$$

$$\omega_{21} = 1 - \omega_{12} = 0,486$$

$$\omega_{13} = \frac{\Lambda_1^0}{\Lambda_1^0 + \Lambda_3^0} = \frac{43,2}{43,2 + 65,5} = \frac{43,2}{108,7} = 0,399$$

$$\omega_{31} = 1 - \omega_{13} = 0,601$$

$$\omega_{23} = \frac{\Lambda_2^0}{\Lambda_2^0 + \Lambda_3^0} = \frac{41}{41 + 65,5} = \frac{41}{106,5} = 0,384$$

$$\omega_{32} = 1 - \omega_{23} = 0,616$$

$$h_{11} = \mu_1 \omega_{11} + (\mu_1 \omega_{11} + \mu_2 \omega_{21} + \mu_3 \omega_{31})$$

$$= 2 \times 0,5 \times 0,5 + 0,25 (0,486 + 0,601) = 0,771$$

$$h_{22} = \mu_2 \omega_{22} + (\mu_1 \omega_{12} + \mu_2 \omega_{22} + \mu_3 \omega_{32}) = 0,661$$

$$h_{33} = \mu_3 \omega_{33} + (\mu_1 \omega_{13} + \mu_2 \omega_{23} + \mu_3 \omega_{33}) = 0,546$$

les invariants sont alors

$$I_1 = h_{11} + h_{22} + h_{33} = 1,978$$

$$I_2 = h_{11} h_{22} + h_{22} h_{33} + h_{33} h_{11} - h_{12} h_{21} - h_{23} h_{32} - h_{31} h_{13}$$

$$= 1,217$$

$$\text{d'où } \alpha = \sqrt{I_2 - I_1 + 1} = \sqrt{1,217 - 1,978 + 1}$$

$$= \sqrt{0,339} = 0,58$$

$$a = 1 - \frac{\alpha}{\sqrt{I_1 - 1 + 2\alpha}} = 1 - \frac{0,58}{\sqrt{1,978 - 1 + 1,16}}$$

$$= 0,603$$

$$b = - \frac{1}{\sqrt{I_1 - 1 + 2\alpha}} = - 0,685$$

$$\text{ici } u_1 = +1 \quad u_2 = u_3 = -1$$

$$F_1 = a + b (h_{11} - h_{12} - h_{13})$$

$$= 0,603 - 0,685 (0,771 - 0,121 - 0,150) = 0,261$$

$$F_2 = a + b (-h_{21} + h_{22} + h_{23})$$

$$= 0,603 - 0,685 (-0,257 + 0,661 + 0,154) = 0,221$$

$$F_3 = a + b (-h_{31} + h_{32} + h_{33})$$

$$= 0,603 - 0,685 (-0,200 + 0,096 + 0,546) = 0,300$$

Calculons alors les $\Delta \lambda_j$ par $\frac{\Delta \lambda_j}{\lambda_j^0} = 0,5429 \sqrt{F} (F^* - F)$

On a ici $\gamma = 0,02$ donc $F = 0,04$

d'où $\frac{\Delta \lambda_j}{\lambda_j^0} = 0,5421 \sqrt{0,04} (F^* - F)$
 $= 0,10858 (F^* - F)$

d'où $\begin{cases} \frac{\Delta \lambda_1}{\lambda_1^0} = 0,10858 \times (0,293 - 0,261) = 0,00347 \\ \frac{\Delta \lambda_2}{\lambda_2^0} = 0,10858 \times (0,293 - 0,221) = 0,00780 \\ \frac{\Delta \lambda_3}{\lambda_3^0} = 0,10858 \times (0,293 - 0,300) = 0,00076 \end{cases}$

d'où $\begin{cases} \Delta \lambda_1 = 0,00347 \times 43,2 = + 0,15 \\ \Delta \lambda_2 = 0,0078 \times 41 = + 0,32 \\ \Delta \lambda_3 = - 0,00076 \times 65,5 = - 0,05 \end{cases}$

d'où $\Delta \lambda = \frac{\gamma_1 \Delta \lambda_1 + \gamma_2 \Delta \lambda_2 + \gamma_3 \Delta \lambda_3}{1.000}$
 $= \frac{0,02 \times 0,15 + 0,01 \times 0,32 + 0,01 \times (-0,5)}{1000}$
 $= \frac{-0,0057}{1000}$

Or λ mesuré = $-\frac{1,6}{10^3}$

$$\text{d'où } \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{-0,0057}{10^3} : \frac{1,6}{10^3} = 0,0035$$

la différence est donc 0,35 pour cent

ce qui est inférieur aux erreurs d'expériences

$$\text{B) Mélange } \text{CO}_3\text{NaH } \frac{N}{10} \text{ et NaCl } \frac{N}{10}$$

Un calcul analogue donnerait $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 1,3 \%$
 mais une telle concentration totale ($\frac{N}{5}$) est rarement
 atteinte dans les eaux minérales usuelles à part quelques
 exceptions (Moutiers-Salins) ; dans ce cas d'ailleurs les
 teneurs en CO_3H sont beaucoup plus faibles et les correc-
 tions relativement moins importantes.

III - Conclusions - Les calculs précédents nous montrent
 que les écarts calculés (effet de mélange) ne dépassent
 guère 1 % et cette valeur ne sera atteinte que pour des
 concentrations importantes rarement réalisées dans les
 eaux minérales habituelles.

De plus, les valeurs observées sont en général in-
 férieures aux valeurs calculées, et en particulier lorsque
 celles-ci sont importantes.

En conséquence la conductivité d'une solution com-
 prenant m_1 molécules/litre de NaCl et m_2 molécules/litre
 de CO_3HNa pourra se calculer à partir des conductivités

équivalentes Λ_1 de NaCl et Λ_2 de CO_3HNa par la relation

$$\lambda = \frac{m_1 \Lambda_1 + m_2 \Lambda_2}{1000}$$

avec une erreur qui, pour les concentrations correspondant aux eaux minérales, ne sera jamais supérieure à 1,3 %.

IV - Examen de quelques résultats expérimentaux concernant la conductivité des mélanges d'électrolytes -

Pour illustrer les conclusions qui précèdent, je citerai quelques résultats concernant les mélanges d'électrolytes, limités aux concentrations intéressantes.

Ajoutons que la documentation sur ce projet est peu importante, ce qui m'a amené à faire de nombreuses mesures.

Quelques auteurs anglais et américains Smith et Gortner (34), Van Rysselberghe, Grinnel et Carlson (35) ont fait des mesures relatives aux conductivités des mélanges, particulièrement intéressantes parce qu'on les trouve dans les eaux minérales. Leurs mesures ont été faites à des concentrations totales variables, allant de 5 ou 6 N à $\frac{N}{100}$. Evidemment, je ne tiendrai pas compte des mesures portant sur des solutions concentrées de l'ordre de N, cela pour deux raisons :

1°/ Ces concentrations ne se rencontrent, jamais, dans les eaux minérales ;

2°/ Aucune théorie complète n'a été élaborée jusqu'ici, relativement à ces solutions concentrées,

de sorte que l'on ne peut rien conclure des écarts à l'additivité qu'elles présentent.

Voici quelques uns des résultats publiés par ces auteurs :

A. Kay Smith et R.A. Gortuer - Conductivité électrique des solutions de mélanges de sels (34)

Mélange NaCl SO^4Na^2

(Concentration de chacune des solutions = 0,01 N)

<u>NaCl</u>	<u>SO^4Na^2</u>	<u>Λ</u>	<u>$\Delta\Lambda$</u>
Vol. en cc	Vol. en cc		
100	0	131,0	
80	20	129,9	- 0,1
60	40	128,9	- 0,3
50	50	128,4	- 0,3
40	60	127,7	- 0,2
20	80	126,4	- 0,1
0	100	125,1	

(Concentration de chacune des solutions = 0,1 N)

100	0	118,9	
80	20	115,5	- 0,2
60	40	111,9	- 0,3
50	50	109,9	- 0,1
40	60	107,8	+ 0,2
20	80	104,2	+ 0,1
0	100	100,7	

Mélange MgCl^2 MgSO^4

(concentration de chacune des solutions = 0,01 N)

<u>MgCl^2</u>	<u>MgSO^4</u>	<u>Λ</u>	<u>$\Delta\Lambda$</u>
Vol. en cc	Vol. en cc		
100	0	128,9	
80	20	121,1	1,7
60	40	115	1,7
50	50	112	1,7
40	60	109,2	1,4
20	80	103,5	1,1
0	100	98,46	

Toutes ces mesures ont été faites par ces auteurs à une température $T = 30^{\circ},17$ centigrades + ou - 0,02.

P. Van Kysselberghe, S.W. Grinnel et J. M. Carlson -

Conductivité des mélanges concentrés d'électrolytes binaires ayant un anion commun et au moins un ion de charge 2 (35).

(Concentration de chacune des solutions = N)

<u>MgCl^2</u>	<u>NaCl</u>	<u>Λ</u>	<u>$-\Delta\Lambda$</u>
1	0	13,71	
5/6	1/6	13,82	- 0,04
2/3	1/3	13,97	- 0,11
1/2	1/2	14,05	- 0,06
1/3	2/3	14,15	- 0,14
1/6	5/6	14,08	- 0,13
0	1	14,28	

On voit que, dans tous ces mélanges, la règle d'additivité est respectée, avec une approximation suffisante, les $\Delta\Lambda$ étant inférieurs à 1 %. Ces auteurs concluent qu'elle l'est d'autant mieux que les conductivités des sels, qui entrent dans la composition des mélanges, sont plus voisines. Or, on sait que la conductivité d'un sel est fonction de la mobilité de chacun des ions qui le composent. Donc, plus les mobilités seront voisines, plus les écarts à l'additivité seront minimes, ce qui est d'ailleurs conforme à la théorie d'Onsager et Fuoss.

Ci-dessous, à titre indicatif, les mobilités de quelques ions, entrant dans la composition des mélanges, rencontrés dans les eaux minérales (36).

K	64,20	1/2 SO ⁴	68,5
1/2 Ca	51	Cl	65,24
Na	43,16	1/2 CO ³	60

Ces mobilités ne diffèrent pas considérablement et l'on peut s'attendre à ce que, dans les mélanges renfermant les anions et les cations précédents, l'additivité soit respectée, avec une bonne approximation.

Je vais maintenant donner le résultat de mes propres déterminations.

Ces dernières ont trait, tout d'abord, aux mélanges SO⁴Na², NaCl, chacun de ces sels étant pris à une concentration $\frac{N}{10}$. Mélangeons $\underline{u}$ cm³ de NaCl et $\underline{v}$ cm³ de SO⁴Na² $\frac{N}{10}$, les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-après.

<u>u</u>	<u>v</u>	<u>X_{mesuré}</u>	<u>c₁</u>	<u>c₂</u>	<u>X_{calculé}</u>
NaCl pur	—	923	0,1	0	923
200	20	909	0,0909	0,0090	911
200	80	880	0,0715	0,0285	888
200	120	874	0,0625	0,0375	877
100	100	860	0,05	0,05	862
100	150	849	0,04	0,06	849
50	200	825	0,02	0,08	824
50	450	814	0,01	0,09	812
0	SO ⁴ Na ² pur	799	0	0,1	799

Les valeurs de X ont été calculées comme suit :

$$c_1 (\text{NaCl}) = -\frac{1}{10} \times \frac{u}{u+v} \quad c_2 (\text{SO}^4\text{Na}^2) = -\frac{1}{10} \times \frac{v}{u+v},$$

$$\text{d'où } -\frac{1}{10} X \text{ calc.} = X_1 c_1 + X_2 c_2$$

Il ne m'a pas paru utile de faire figurer les $\Delta \wedge$ sur ce tableau, les écarts à l'additivité étant toujours inférieurs à 1 %.

J'ai aussi préparé des mélanges binaires de CO³HNa, ClNa et des mélanges ternaires de CO³HNa, ClNa et SO⁴Na² et mesuré leur conductivité. Je peux dire, dès maintenant, qu'en ce qui les concerne, la règle d'additivité s'applique avec une borne approximation. Le détail de ces résultats sera donné après la définition des paramètres, ce qui me permettra une présentation plus simple.

=====

CHAPITRE III

=====

LES PARAMÈTRES

=====

Après avoir montré que les approximations que j'ai faites étaient légitimes, étant donné le but pratique que je m'étais proposé, je vais introduire le système de paramètres, qui permet une vérification rapide de la conductivité des mélanges d'ions, qui seront examinés ultérieurement.

Définition des paramètres

Soient un mélange d'ions, de concentrations respectives n_1, n_2, n_3 , etc... exprimées en équivalents par centimètre cube et μ la conductivité du mélange, je pose d'après la règle d'additivité :

$$\mu = \lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2 + \dots$$

λ étant des paramètres que l'on peut confondre maintenant avec les conductivités ioniques équivalentes. J'introduis les quantités suivantes :

$$\chi = \mu \times 10^5 \quad c = n \times 10^6 \quad \underline{c} \text{ est}$$

exprimé en milliéquivalents par litre. De $\underline{c}$ il serait

facile de revenir à $\underline{m}$, qui représente la concentration en grammes par litre, par l'égalité :

$$m = \frac{c \cdot a}{10^3} \quad \text{avec} \quad a = \frac{A}{v}, \quad A \text{ étant la masse de l'ion}$$

et v sa valence. Utilisant les notations précédentes, on peut écrire :

$$\chi = \sum \frac{\lambda c}{10}$$

Pour fixer les idées, je calculerai χ pour un mélange de 4 ions, par exemple, comportant

Na, K, CO_3H , Cl,

c_1, c_2, c_3, c_4 , étant leurs concentrations respectives, et je désigne les λ par $[\text{Na}]_t, [\text{K}]_t, [\text{CO}_3\text{H}]_t,$

$[\text{Cl}]_t$, correspondant à la concentration totale $\underline{c}$ du mélange. En effet, si on se base sur la théorie moderne relative aux électrolytes forts, dont j'ai donné, par ailleurs, un large aperçu, on peut penser, avec raison, qu'étant donné l'ionisation complète de ces électrolytes forts et les interactions ioniques qui s'exercent entre les ions constituant le mélange, la conductibilité de ces électrolytes doit être une fonction de la densité électrique entourant les ions. Cette densité électrique est celle du nuage ionique, elle doit par conséquent dépendre de la force ionique du mélange qui est elle-même fonction de la concentration totale.

Il est donc légitime de calculer chacun des paramètres λ pour la concentration totale du mélange, afin d'être en accord avec les théories modernes sur les électrolytes. En d'autres termes, cela revient à dire que,

dans un mélange, le paramètre de chaque électrolyte est égal à celui que présenterait une solution du sel pur, prise à la concentration totale du mélange.

Si, maintenant, je reprends le calcul relatif au cas de 4 ions considérés plus haut et si j'exprime les conductivités ioniques en fonction de celles des sels, je peux écrire :

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{\text{H}}]_t &= [\text{CO}_3^{\text{HNa}}]_t - [\text{Na}]_t \\ [\text{Cl}]_t &= [\text{ClNa}]_t - [\text{Na}]_t \\ [\text{K}]_t &= [\text{KCl}]_t - [\text{Cl}]_t \\ &= [\text{KCl}]_t - [\text{NaCl}]_t - [\text{Na}]_t \end{aligned}$$

On en déduit, facilement, que

$$\begin{aligned} 10\chi &= c_2 \left([\text{KCl}]_t - [\text{NaCl}]_t \right) + c_3 [\text{CO}_3^{\text{HNa}}]_t \\ &+ c_4 [\text{ClNa}]_t + \underbrace{c_1 [\text{Na}]_t + c_2 [\text{Na}]_t - c_3 [\text{Na}]_t - c_4 [\text{Na}]_t}_{\alpha} \end{aligned}$$

On remarque que le terme α s'annule étant donné que le mélange présente la neutralité ionique et que l'on peut toujours écrire : $c_1 + c_2 = c_3 + c_4$

Il reste donc :

$$10\chi = c_2 \left([\text{KCl}]_t - [\text{NaCl}]_t \right) + c_3 [\text{CO}_3^{\text{HNa}}]_t + c_4 [\text{ClNa}]_t$$

équation dont l'interprétation est très facile ; en effet, si l'on pose :

$$\Lambda_2 = [\text{KCl}]_t - [\text{NaCl}]_t \quad \Lambda_3 = [\text{CO}_3^{\text{HNa}}]_t \quad \text{et} \quad \Lambda_4 = [\text{ClNa}]_t$$

il vient

$$\chi = \frac{\Lambda_2 c_2}{10} + \frac{\Lambda_3 c_3}{10} + \frac{\Lambda_4 c_4}{10}$$

En conclusion χ ne dépend, donc, pas de la concentration en Na, ce qui revient à dire que j'ai fait le paramètre de l'ion sodium égal à zéro, pour toute concentration.

Donc : $\Lambda_{Na} \equiv 0$

Le paramètre de l'anion est facile à déterminer, puisqu'il est donné par la conductivité du sel de sodium correspondant, c'est-à-dire, par exemple :

$$\Lambda [\text{CO}_3\text{H}]_t = \Lambda [\text{CO}_3\text{HNa}]_t$$

tandis que le paramètre du cation se calculera en soustrayant la conductivité du chlorure métallique correspondant au cation de celle du chlorure de sodium, en se plaçant toujours à la concentration totale du mélange, d'où :

$$\Lambda [\text{cation}]_t = \Lambda [\text{ClM}]_t - \Lambda [\text{NaCl}]_t$$

Par ces méthodes générales, j'ai déterminé les paramètres Λ de chacun des ions, intervenant dans nos mélanges, et j'ai tracé les courbes représentant la variation des paramètres en fonction de la concentration (cf. graphiques A et B). La convention très commode que j'ai adoptée, à savoir $\Lambda_{Na} \equiv 0$, donne des paramètres négatifs, pour certains éléments, tels Ca et Mg. La vérification de la conductivité d'un mélange est, alors, très facile à faire :

1°/ On détermine, tout d'abord, la concentration totale du mélange en milliéquivalents par litre, tous les mélanges devant respecter l'équilibre ionique, on doit avoir :

$$\underline{c} \text{ anion} = \underline{c} \text{ cation} = \underline{c}_t$$

2°/ Pour cette concentration totale c_t , on détermine, à l'aide des graphiques A et B le paramètre de chacun des anions et cations composant le mélange.

3°/ Puisqu'on sait que $\chi = \sum \Lambda \frac{c}{10}$ il suffit de faire la somme algébrique des quantités telles

que $\frac{\Lambda_1 c_1}{10}$, $\frac{\Lambda_2 c_2}{10}$, pour obtenir la conductivité calculée. Dans ce chapitre, je n'entreprendrai pas les vérifications de conductivité de mélanges, qui trouveront leur plan à la fin de ce travail. J'étudierai, en détail, expérimentalement, les mélanges renfermant des carbonates et des bicarbonates et ceux comprenant les ions Ca et Mg.

Pour la détermination du paramètre de ces derniers, je me suis heurté à quelques difficultés ; j'ai pu les résoudre sans changer quoi que ce soit au mode de détermination simple des paramètres, que je viens d'exposer.

PARAMÈTRES (37)

(Voir courbes A et B)

Milliéquivalents	0	0,1	0,5	1
K	130,10 108,99	129,07 108,10	128,11 107,18	127,34 106,49
(KCl - NaCl)	21,11	20,97	20,93	20,85
SO ⁴ (SO ⁴ Na ²)	112,1	110,5	108,3	106,7
Cl (NaCl)	108,99	108,10	107,18	106,49
Ca	116,69 108,99	115,17 108,10	113,34 107,18	111,95 106,49
(CaCl ² - NaCl)	7,70	7,07	6,16	5,46
Mg	110,88 108,99	109,43 108,10	107,68 107,18	106,35 106,49
(MgCl ² - NaCl)	1,89	1,33	0,50	- 0,14
CO ³ H (CO ³ HNa)				

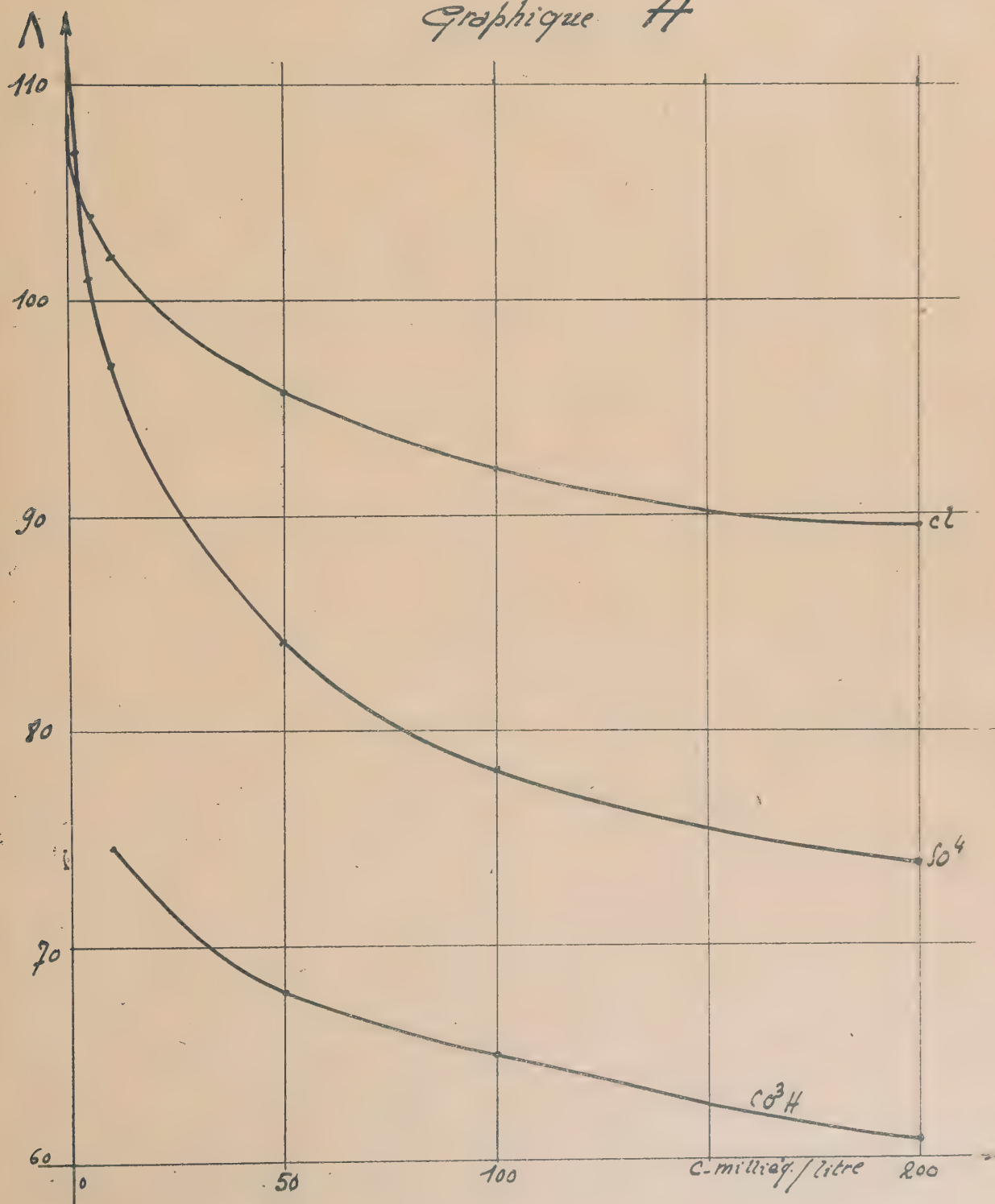
PARAMÈTRES (37)

(Voir courbes A et B)

5	10	50	100	200
124,41} 103,78} <u> </u> 20,63	122,43} 101,95} <u> </u> 20,48	115,75} 95,71} <u> </u> 20,04	112,03} 92,02} <u> </u> 20,01	110,05} 89,25} <u> </u> 20,80
100,8	96,8	83,9	78,4	73,7
103,78	101,95	95,71	92,02	89,25
106,69} 103,78} <u> </u> 2,91	103,37} 101,95} <u> </u> 1,42	93,29} 95,71} <u> </u> - 2,42	88,19} 92,02} <u> </u> - 3,85	84,88} 89,25} <u> </u> - 4,37
101,30} 103,78} <u> </u> - 2,48	98,14} 101,95} <u> </u> - 3,81	88,48} 95,71} <u> </u> - 7,23	83,42} 92,02} <u> </u> - 8,60	80,04} 89,25} <u> </u> - 9,21
	74,6	67,7	64,8	60,9

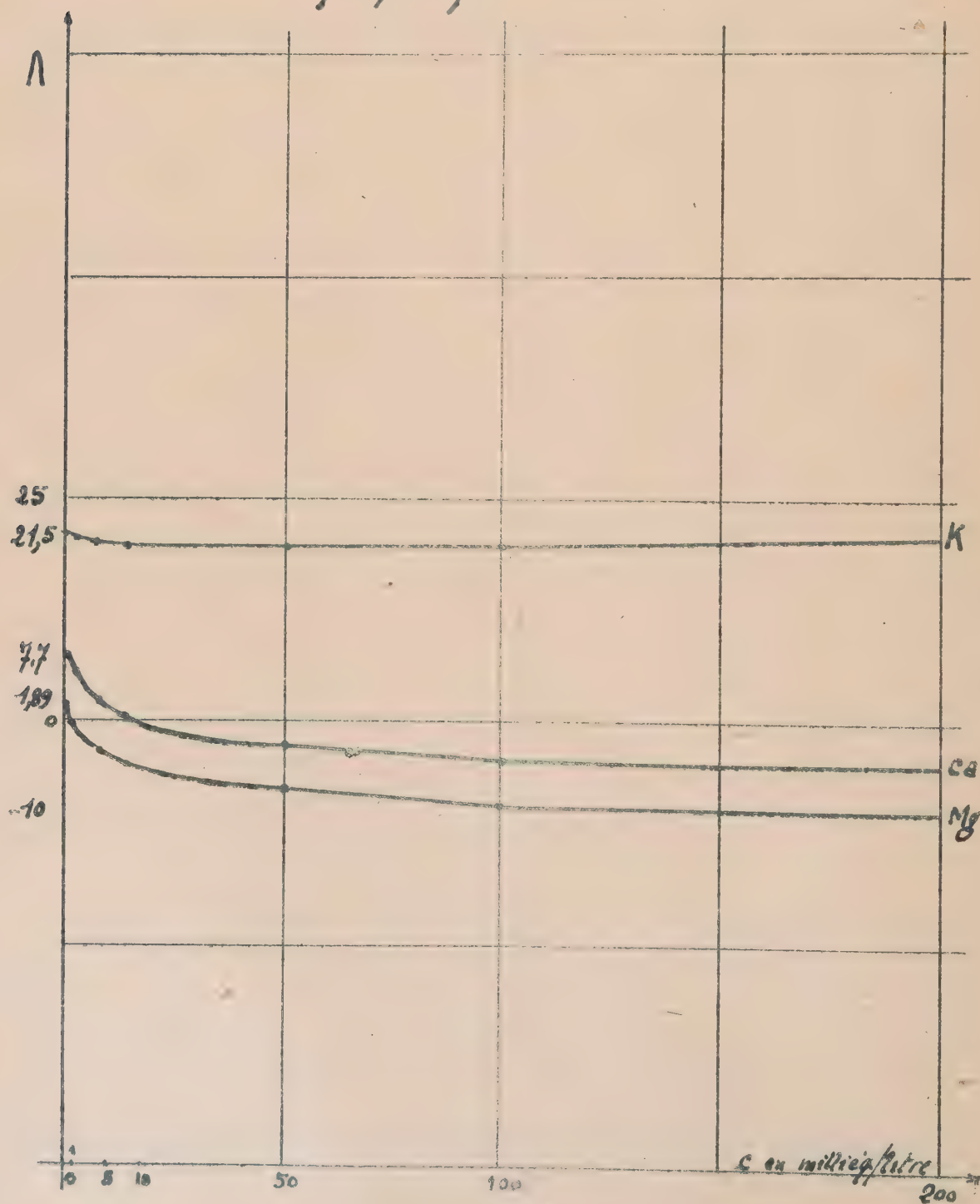
Paramètres de $\text{CO}_3\text{H} - \text{Cl} - \text{SO}_4$ en fonction de la concentration
en milliequivalents par litre

Graphique A



Paramètres de K - Ca - Mg en fonction de la concentr. en millieq/litre

Graphique B



Comme dit précédemment, voici les résultats des mesures que j'ai faites sur des mélanges binaires et ternaires. J'ai adopté le plan ci-dessous :

- I - Théorie générale.
- II - Mélanges binaires ($\text{CO}^3\text{Na} + \text{ClNa}$) à concentration totale constante.
- III - Mélanges binaires ($\text{CO}^3\text{HNa} + \text{ClNa}$) à concentration totale variable, mais concentration $\text{ClNa} =$ concentration CO^3HNa .
- IV - Mélanges ternaires $\text{CO}^3\text{HNa}, \text{ClNa}, \text{SO}^3\text{Na}^2$.

I - Théorie générale

On mélange des solutions de $\text{CO}^3\text{HNa}, \text{ClNa}, \text{SO}^4\text{Na}^2$ de même concentration γ . Les volumes respectifs sont u, v, w , et les concentrations partielles :

$$(\text{CO}^3\text{HNa}) c_1 = \frac{u \gamma}{u + v + w}$$

$$(\text{NaCl}) c_2 = \frac{v \gamma}{u + v + w}$$

$$(\text{SO}^4\text{Na}^2) c_3 = \frac{w \gamma}{u + v + w}$$

S'il y a additivité, il faudra vérifier que :

$$(1) \quad \chi = \frac{c_1 \Lambda_1 + c_2 \Lambda_2 + c_3 \Lambda_3}{10}$$

avec

Λ_1 = paramètre de CO_3H^- à la conc. γ

Λ_2 = paramètre de Cl^- à la conc. γ

Λ_3 = paramètre de SO_4^{--} à la conc. γ

II - Mélanges CO_3HNa , ClNa (binaires) à concentration totale constante -

A) Théorie - On aura :

$$(1) \quad c_1 = \frac{u \gamma}{u + v} \quad \text{et} \quad c_2 = \frac{v \gamma}{u + v} = \gamma - c_1$$

d'où

$$(2) \quad \chi = \frac{c_1 \Lambda_1 + (\gamma - c_1) \Lambda_2}{10} =$$

$$= \frac{\gamma \Lambda_2}{10} + \frac{c_1}{10} (\Lambda_1 - \Lambda_2)$$

Ainsi χ sera fonction linéaire de c_1 . On tracera la droite théorique et on portera, sur le même graphique, les points obtenus expérimentalement.

B) Exemples - On a pris trois exemples successifs :

$$\gamma = 50$$

$$\gamma = 10$$

$$\gamma = 100$$

Les valeurs respectives des Λ sont :

$$\Lambda_1 = 67,8$$

$$\Lambda_1 = 74,2$$

$$\Lambda_1 = 64,8$$

$$\Lambda_2 = 95,6$$

$$\Lambda_2 = 101,9$$

$$\Lambda_2 = 92$$

d'où
$$\frac{\Lambda_1 - \Lambda_2}{10} = - 2,78 \quad - 2,77 \quad - 2,72$$

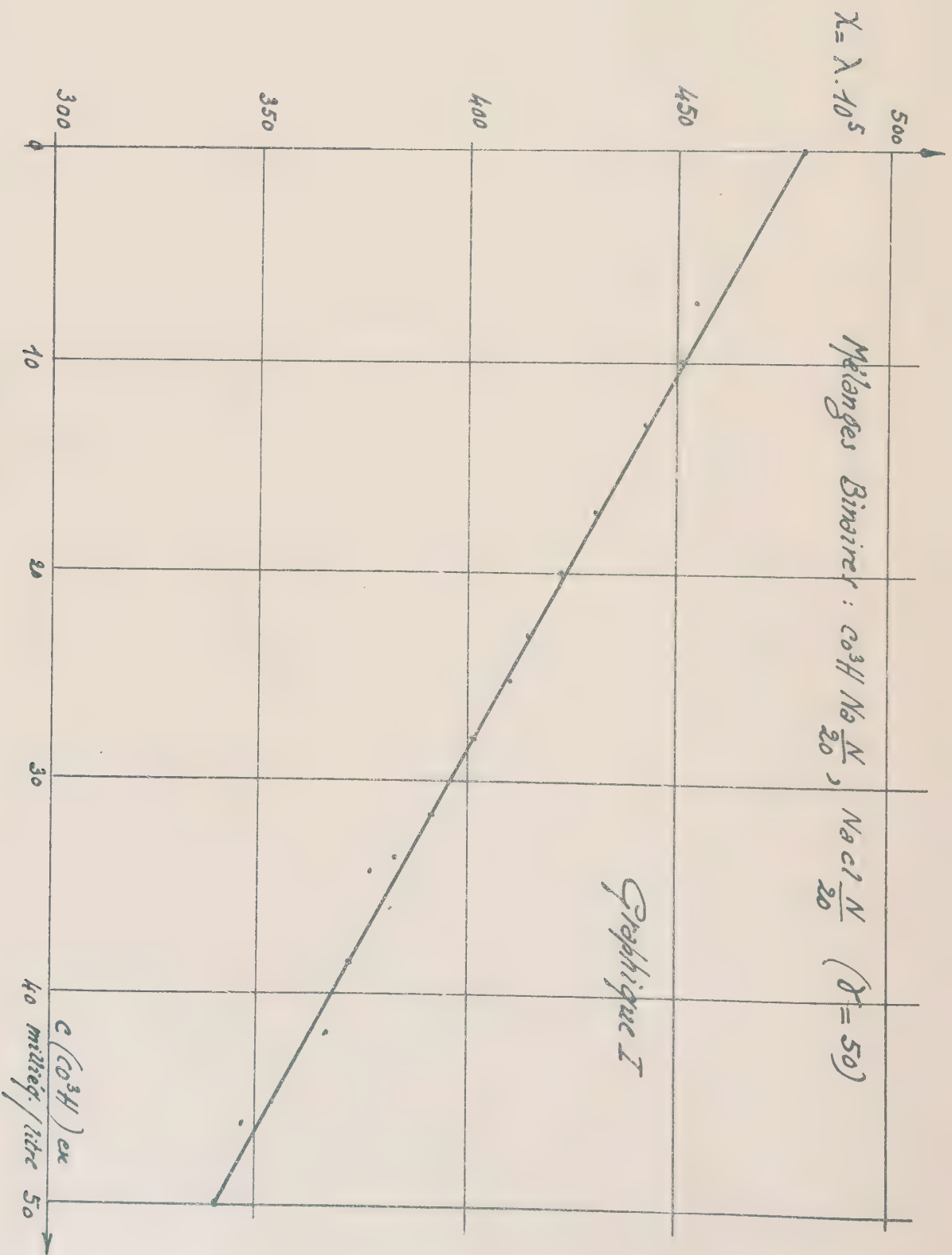
$$\gamma \frac{\Lambda_2}{10} = 478$$

$$101,9$$

$$920$$

Les trois droites auront, respectivement, pour équations :

$$\chi \begin{cases} 478 & - 2,78 c_1 \\ 101,9 & - 2,77 c_1 \\ 920 & - 2,72 c_1 \end{cases}$$



C) Résultats -

Mélange CO_3HNa $-\frac{N}{20}-$, NaCl $-\frac{N}{20}-$ $\gamma = 50$

$$\Lambda_1 = 67,8$$

$$\Lambda_2 = 95,6$$

(voir ci-contre, graphique I, page 60).

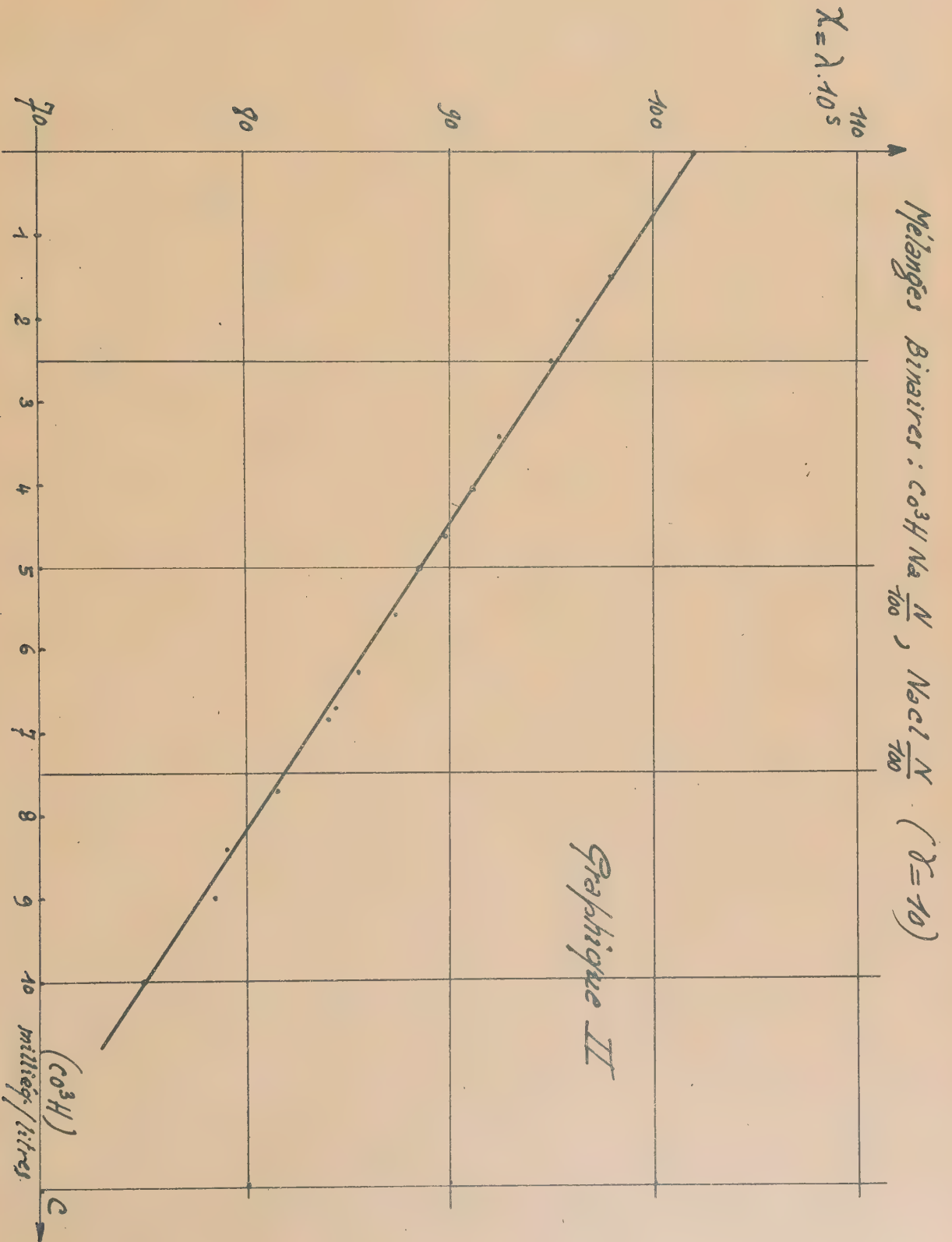
u	v	$c_1 = \frac{u \gamma}{u + v}$ $= \frac{1500}{u + v}$	χ trouvé expér.
30	0	50	339
30	3	45,5	349,2
30	6	41,8	363,3
30	9	38,5	370,8
30	12	34,1	376
30	15	33,4	383
30	18	31,3	393,6
30	24	27,8	402
30	30	25	409
30	36	22,8	414,6
30	45	20	422
30	60	16,7	430
30	90	12,5	442
30	120	10	450
30	180	7,15	456
0	30	0	478

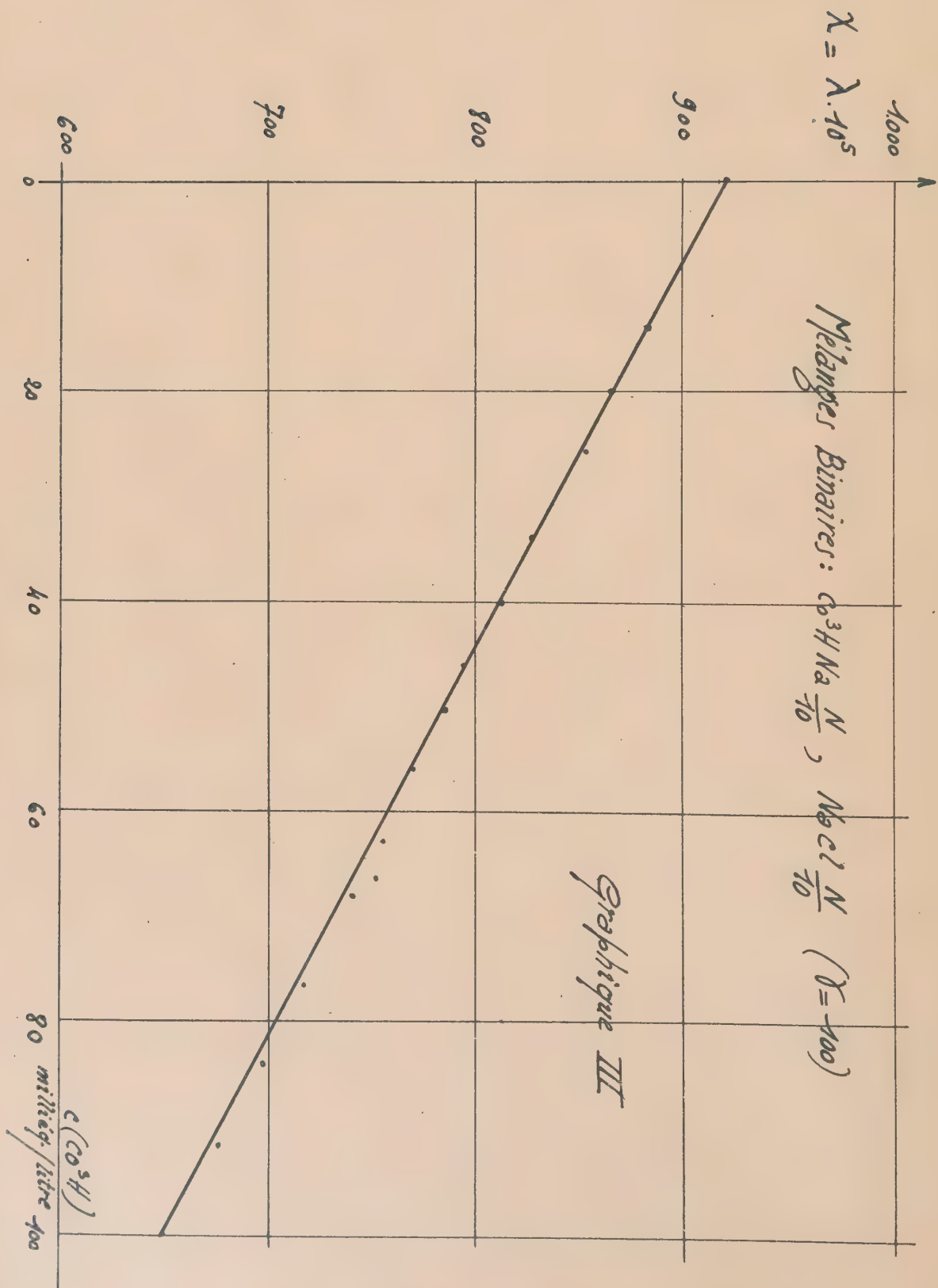
Mélange CO_3HNa $\frac{N}{100}$ et NaCl $\frac{N}{100}$ - $\gamma = 10$

$$\begin{aligned}\Lambda_1 &= 74,2 \\ \Lambda_2 &= 101,9\end{aligned}$$

u	v	$c = \frac{u \gamma}{u + v}$ $= \frac{300}{u + v}$	χ trouvé expér.
30	0	10	74,2
30	3	9,1	78,5
30	6	8,36	79
30	9	7,7	81,3
30	12	6,82	83,8
30	15	6,68	84,1
30	18	6,26	85
30	24	5,56	87
30	30	5	88,2
30	36	4,56	89,5
30	45	4	90,9
30	60	3,34	92,3
30	90	2,5	94,8
30	120	2	96,1
30	180	1,43	97,9
0	30	0	101,9

(voir ci-contre, graphique II, page 62 bis.)





Mélange CO_3HNa $\frac{N}{10}$ et NaCl $\frac{N}{10}$ ($\gamma = 100$)

$$\lambda_1 = 64,8$$

$$\lambda_2 = 92$$

(voir ci-contre, graphique III, page 62 ter)

u	v	$c = \frac{u \gamma}{u + v}$ $= \frac{3000}{u + v}$	χ trouvé expér.
30	0	100	648
30	3	91	679
30	6	83,6	698
30	9	77	715
30	12	68,2	740
30	15	66,8	752
30	18	62,6	755
30	24	55,6	770
30	30	50	785
30	36	45,6	795
30	45	40	812
30	60	33,4	829
30	90	25	853
30	120	20	864
30	180	14,3	880
0	30	0	920

III - Mélanges équimoléculaires CO^3HNa $\frac{\text{N}}{10}$ + NaCl $\frac{\text{N}}{10}$

dilués progressivement -

A) Théorie - S'il y a additivité :

$$\chi = \frac{\Lambda_1 c_1 + \Lambda_2 c_2}{10}$$

Comme le mélange est équimoléculaire :

$$c_1 = c_2 = \frac{c}{2} \quad \left[c \text{ étant la concentration totale} \right]$$

$$\chi = \frac{(\Lambda_1 + \Lambda_2) c}{20} \quad \text{ou} \quad \frac{10 \chi}{c} = \frac{\Lambda_1 + \Lambda_2}{2}$$

B) Résultats -

c	Λ_1	Λ_2	$\frac{\Lambda_1 + \Lambda_2}{2}$	χ	$\frac{10 \chi}{2}$
100	64,9	92	78,45	783	78,3
90	65,35	92,6	79	711,1	79,1
80	65,85	93,15	79,5	637,4	79,7
60	67	94,6	80,8	483,8	80,7
40	68,8	96,8	82,8	332	82,9
20	71,8	99,9	85,85	172	86
10	74,2	101,9	88,05	88	88

(voir ci-contre, graphique IV, page 64 bis.)

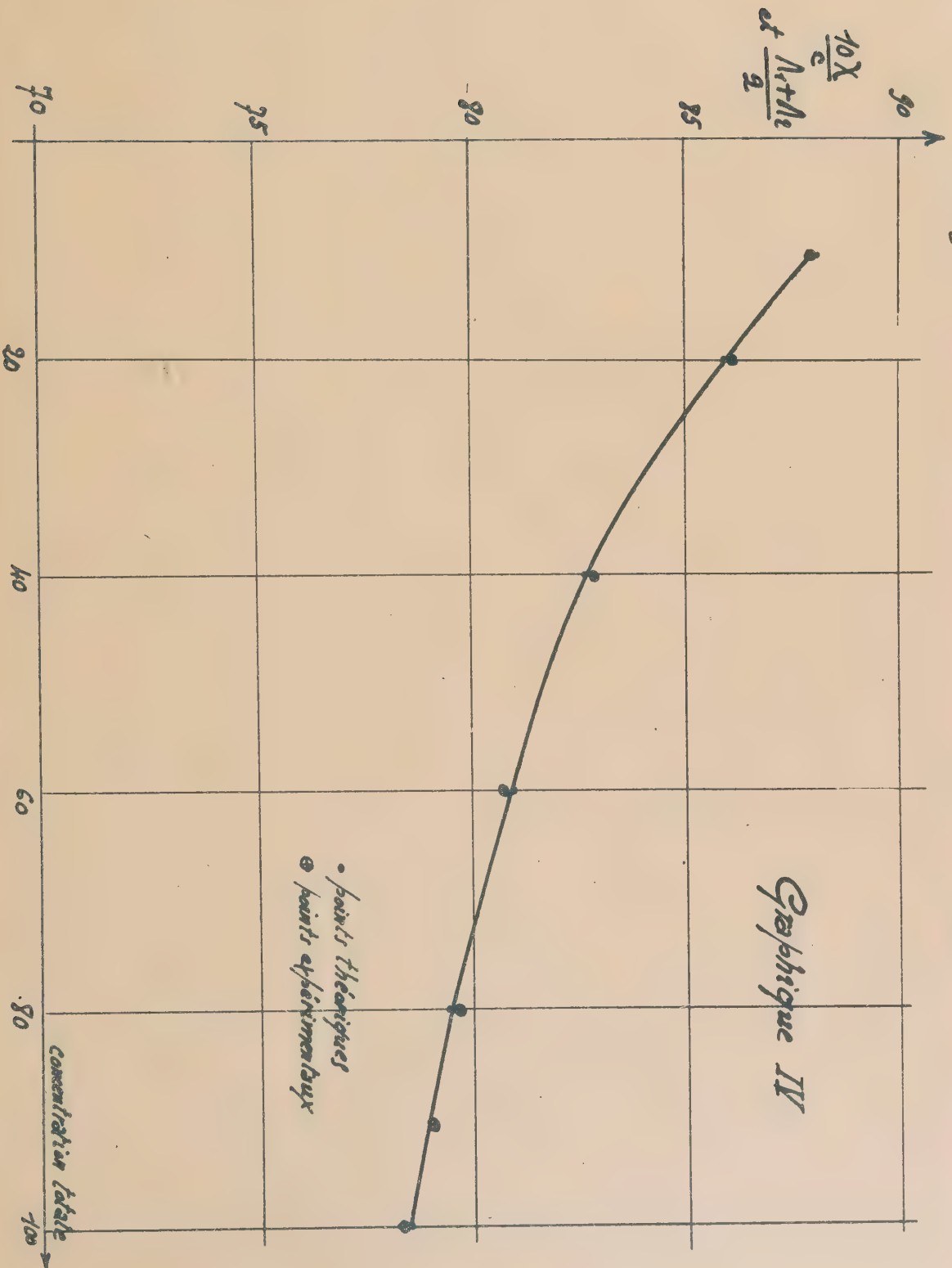
IV - Mélanges ternaires CO^3HNa , ClNa , SO^4Na^2 à concentration totale γ constante -

A) Théorie générale - On a :

$$c_1 = \frac{u \gamma}{u + v + w} \quad \text{avec} \quad v = ku$$

$$c_2 = k' c_1 \quad c_3 = \gamma - c_1 (1 + k')$$

Mélanges Binaires, équimoléculaires $\text{Co}_3\text{HNa}\frac{\text{N}}{10} + \text{NaCl}\frac{\text{N}}{10}$ dilués progressivement



$$\begin{aligned} \text{d'où : } \chi &= \frac{c_1 \Lambda_1 + k' c_1 \Lambda_2 + [\gamma - c_1(1+k')] \Lambda_3}{10} \\ &= \frac{c_1}{10} [\Lambda_1 + k' \Lambda_2 - \Lambda_3(1+k')] + \frac{\Lambda_3 \gamma}{10} \end{aligned}$$

Si k' et γ sont constants, χ sera fonction linéaire de
 c_1 (vérification comme dans II).

$$\text{B) } u = v \quad (k' = 1) \quad \gamma = 100$$

$$\text{d'où : } c_1 = \frac{u \gamma}{2u + w} \quad \text{et comme } u = 20 \quad c_1 = \frac{2000}{40 + w}$$

On aura :

$$\Lambda_1 = 64,8 \quad \Lambda_2 = 92 \quad \Lambda_3 = 78,4$$

Le coefficient angulaire de la droite :

$$\begin{aligned} \Lambda_1 + k' \Lambda_2 - \Lambda_3(1+k') &= 64,8 + 92 - 78,4 \times 2 = 0 \\ \text{donc } \chi &= c \frac{\gamma}{10} = \frac{\Lambda_3 \gamma}{10} = \frac{78,4 \times 100}{10} = 784 \end{aligned}$$

ce qui est confirmé par l'expérience.

C) Autre cas particulier :

$$c_2 = k c_1 \quad \gamma = 100$$

On sait que :

$$\chi = \frac{c_1}{10} [\Lambda_1 + k \Lambda_2 - \Lambda_3(1+k)] + \frac{\Lambda_3 \gamma}{10}$$

$$c_1 = \frac{100 u}{u + v + w}$$

$$1^{\circ}) \quad \boxed{K = \frac{3}{11}} \quad u = 33 \text{ cc} \quad v = 3 \text{ cc} \quad w \text{ variable}$$

$$\boxed{c_1 = \frac{3300}{36 + w}}$$

$$\boxed{\chi = - 1,24 c_1 + 784}$$

w	c ₁	χ mesuré
0	91,8	670
6	78,7	685
12	68,8	697
18	61,2	707
24	55	717
30	50	722
36	45,8	728
72	30,6	745
108	22,9	756

(Voir ci-contre, graphique V, page 66 bis.)

2°)

$$K = -\frac{1}{6}$$

$$\underline{u} = 6$$

$$\underline{v} = 1$$

w variable

On trouve

$$c_1 = \frac{600}{7 + w}$$

et

$$\chi = -1,12 c_1 + 784$$

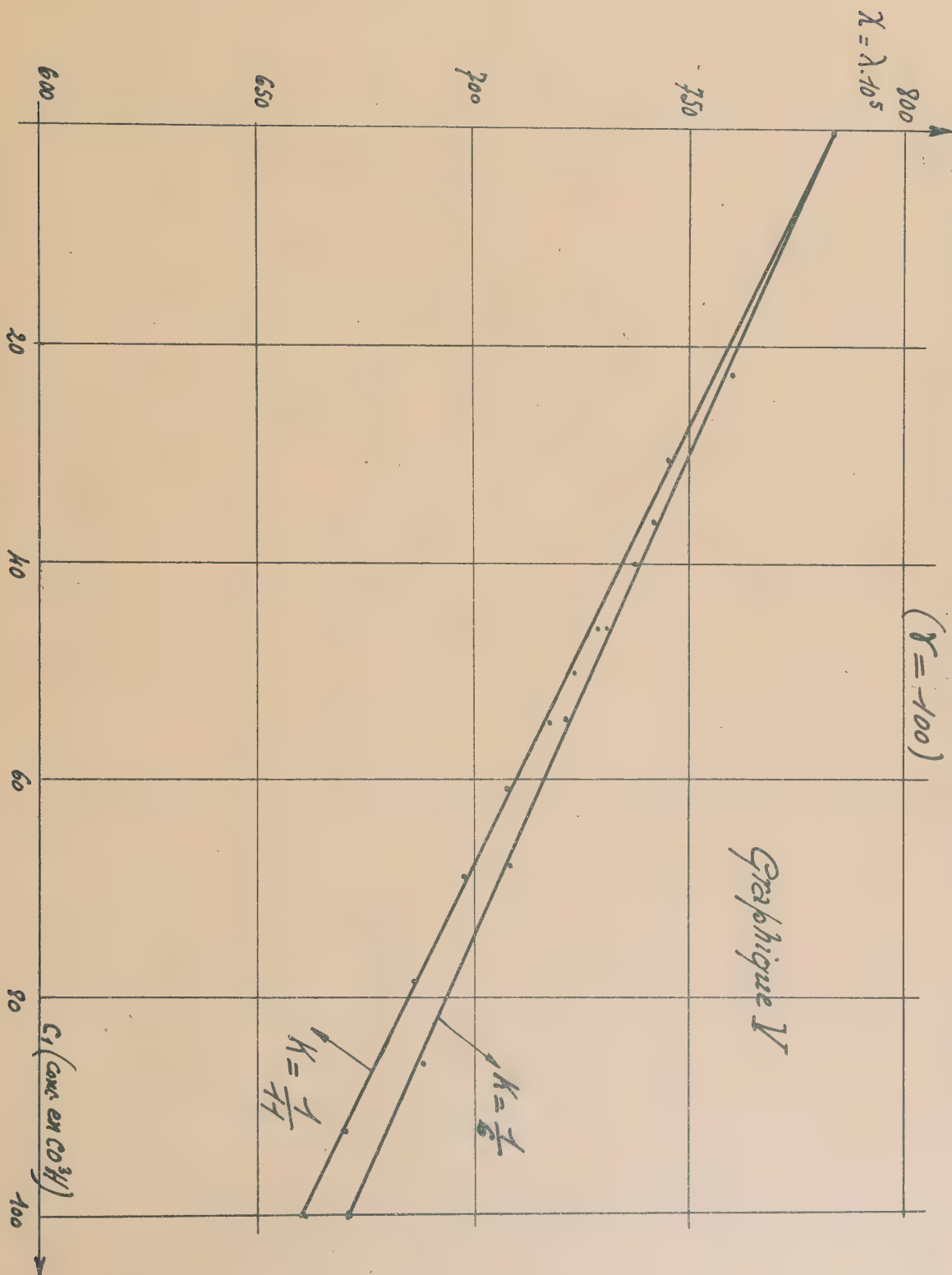
w	c ₁	χ mesuré
0	85,8	690
2	66,6	710
4	54,5	722
6	46,1	731
8	40	738
10	35,25	743
20	22,2	760

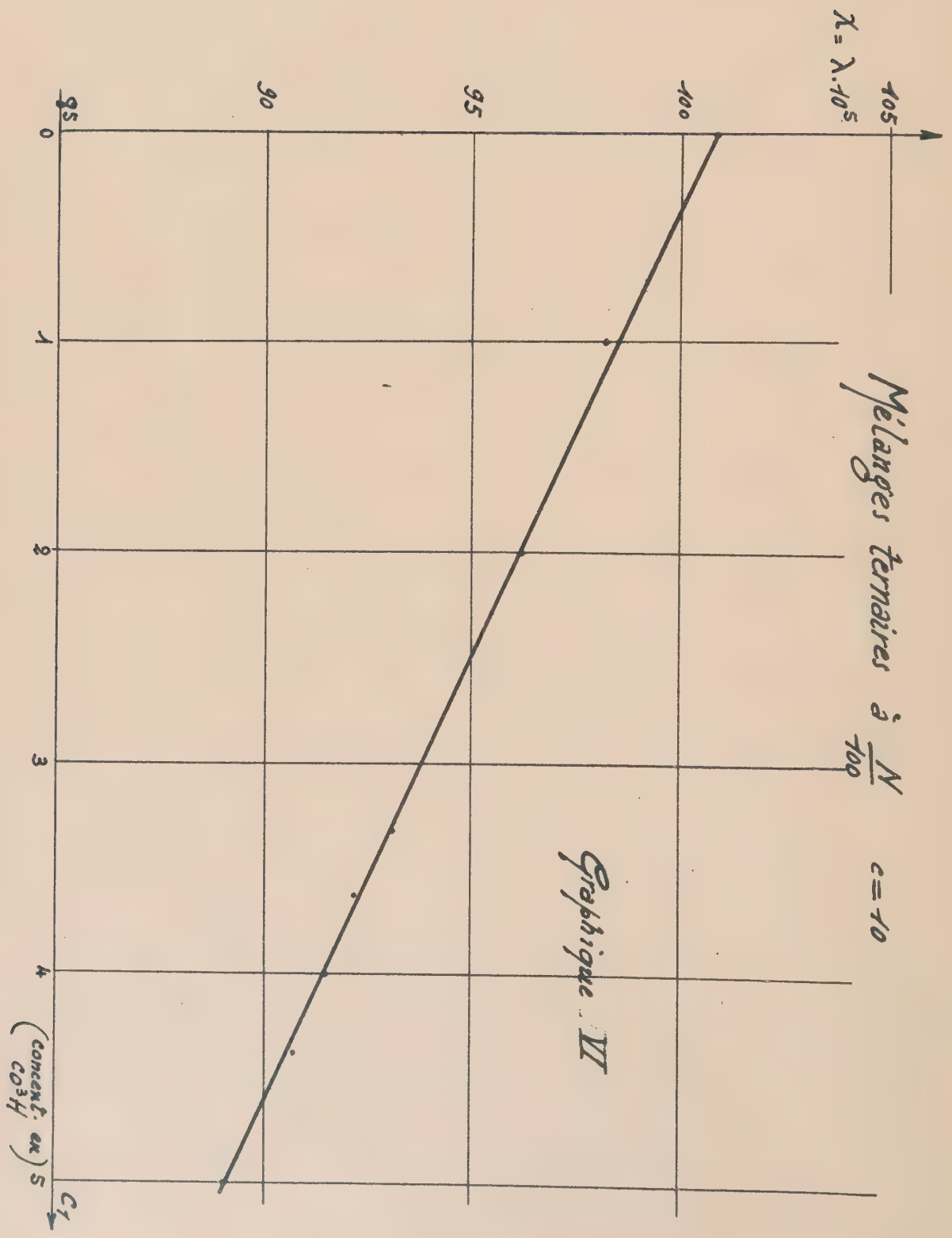
(Voir ci-contre, graphique V, page 66 bis.)

Mélanges ternaires : CO_3H , ClNa , J_5Na^2 à concentration totale γ const^{te}

($\gamma = 100$)

Graphique V





D) Mélanges ternaires à $\frac{N}{100}$ $c = 10$

$$u = v = 20 \text{ cc}$$

$$k' = 1$$

On sait que :

$$c_1 = \frac{u \gamma_{\pm}}{u + v + w} = \frac{20 \times 10}{40 + w} = c_2 \quad \begin{cases} \Lambda_1 = 74,2 \\ \Lambda_2 = 103,7 \\ \Lambda_3 = 100,7 \end{cases}$$

$$c_3 = 10 - 2 c_1$$

$$\chi = \frac{c_1(\Lambda_1 + \Lambda_2) + (10 - 2c_1)\Lambda_3}{10} = \frac{c_1(\Lambda_1 + \Lambda_2 + 2\Lambda_3) + \Lambda_3}{10}$$

Ou

$$\chi = - 2,35 c_1 + 100,7$$

w	$c_1 = \frac{200}{40 + w}$	$\chi_{\text{mesuré}}$
0	5	89
5	4,45	90,4
10	4	91,3
15	3,65	92
20	3,34	92,9
60	2	96,1
160	1	98,1

(Voir ci-contre, graphique VI, page 66 ter.)

Un simple examen des graphiques I, II, III, IV, V, VI, montre bien que la règle d'additivité est respectée avec une bonne approximation.

CHAPITRE IV

=====

ETUDE de l' EQUILIBRE dont les Solutions de CO_3^{HNa} sont le siège, pH. et conductivité de telles solutions

On sait que le pH. des eaux minérales bicarbonatées sodiques varie dans d'assez grandes proportions, puisqu'il est d'environ 6,8 à l'émergence (38), et peut atteindre 7,5 si l'eau reste quelques heures à l'air. Je me suis, par conséquent, demandé si la conductivité des solutions de bicarbonate ne variait pas avec le pH., point dont la détermination était très importante pour le paramètre du bicarbonate.

Pour me mettre dans des conditions aussi voisines que possible de celles qui se rencontrent dans les eaux minérales bicarbonatées sodiques, j'ai opéré sur des solutions de CO_3^{HNa} , de concentration voisine de celle de ces eaux.

J'ai alors réalisé les deux essais suivants :

1/- En me plaçant dans des conditions de concentration totale, bien déterminées, j'ai fait augmenter le pH. des solutions de CO_3^{HNa} et mesuré simultanément la conductivité.

Pour des pH. s'échelonnant entre 8,33 et 12, j'ai calculé les conductivités que l'on devait obtenir et j'ai confronté ces données théoriques avec mes résultats expérimentaux. Si cette première série d'expériences ne trouvait pas une application immédiate au cas des eaux minérales, puisque

des pH. s'échelonnant entre 8 et 12 ne sont jamais présentés par ces eaux, elle n'en était pas moins très intéressante, car elle me permettait d'établir théoriquement et de vérifier expérimentalement que, dans cette gamme de pH., la conductivité variait de façon considérable en fonction du pH.

2/- En me mettant dans les mêmes conditions de concentration que pour les essais précédents, j'ai abaissé le pH. des solutions de bicarbonate en les soumettant à un barbotage de CO_2 (ce qui rapprochait des conditions remplies par les eaux minérales à l'émergence). La théorie a permis de prévoir que, à une forte baisse du pH. (de 8 à 6,8), ne correspondait qu'une très faible variation de la conductivité. Ces données théoriques ont, d'ailleurs, été confirmées par mes déterminations.

Comme on le sait, au point de vue de leur ionisation, le cas des solutions de CO_3HNa n'est pas simple, puisqu'elles sont le siège d'un équilibre que nous allons étudier.

I - Théorie générale de l'équilibre dans une solution aqueuse de CO_3HNa . -

La seule connaissance du pH. de la solution considérée permet de fixer cet équilibre. J'ai fait en sorte de maintenir constante la concentration équivalente totale, en mélangeant des solutions de CO_3HNa et NaOH de même concentration : E/mol. par litre.

J'appellerai a la concentration totale en CO_3H^2 (mol./litre). La concentration en Na sera évidemment E (concentration commune en Na de chacune des solutions).

Il est évident que la solution considérée est le siège des réactions suivantes :

- 1)- $\text{CO}_3\text{HNa} \longrightarrow (\text{CO}_3\text{H})^- + \text{Na}^+$
- 2)- $(\text{CO}_3\text{H})^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_3\text{H}^2$
- 3)- $(\text{CO}_3\text{H})^- \rightleftharpoons (\text{CO}_3)^{--} + \text{H}^+$
- 4)- $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{OH})^-$
- 5)- $\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}^+ + (\text{OH})^-$

Les lois de l'équilibre donnent les relations :

- 1)-
$$\frac{(\text{CO}_3\text{H})^- \times (\text{H})^+}{\text{CO}_3\text{H}^2} = K_1 = 3,5 \times 10^{-7} \quad (37 \text{ et } 39)$$
- 2)-
$$\frac{(\text{CO}_3)^{--} \times (\text{H})^+}{(\text{CO}_3\text{H})^-} = K_2 = 6,25 \times 10^{-11} \quad (37 \text{ et } 39)$$
- 3)-
$$(\text{H})^+ \times (\text{OH})^- = K = 10^{-14}$$
- 4)- A la neutralité électrique, la somme des anions est égale à la somme des cations ; donc, on peut écrire :

$$(\text{Na})^+ + (\text{H})^+ = (\text{OH})^- + (\text{CO}_3\text{H})^- + 2 (\text{CO}_3)^{--}$$
- 5)-
$$a = (\text{CO}_3\text{H})^- + (\text{CO}_3)^{--} + \text{CO}_3\text{H}^2$$
- 6)-
$$E = (\text{Na})^+$$

De 1) et 5), on déduit finalement que :

$$(\text{CO}_3\text{H})^- = \frac{a}{1 + \frac{(\text{H})^+}{K_1} + \frac{K_2}{(\text{H})^+}}$$

$$(\text{CO}_3)^{--} = \frac{K_2}{(\text{H})^+} \left[\frac{a}{1 + \frac{(\text{H})^+}{K_1} + \frac{K_2}{(\text{H})^+}} \right]$$

De 4 et 6, en remplaçant $(\text{CO}^3\text{H})^-$ et $(\text{CO}^3)^{--}$ par leurs valeurs respectives, on tire :

$$E + H = \frac{K}{H} + \frac{a}{1 + \frac{K}{K_1} + \frac{K_2}{H}} + \frac{2 K_2}{H} \left[\frac{a}{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H}} \right]$$

d'où :

$$a = \left[E + H - \frac{K}{H} \right] \left[\frac{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H}}{1 + \frac{2 K_2}{H}} \right]$$

Ce qui démontre bien que la seule mesure du pH suffit à fixer l'équilibre.

Dans cette formule, H est toujours négligeable.

II - Variations du pH en fonction de $\frac{a}{E}$ -

Il est alors facile, de dresser théoriquement, le tableau des pH, en fonction du rapport $\frac{a}{E}$, et de tracer la courbe théorique (ci-contre graphique p. 72 bis).

J'ai toujours pris :

$$E = \frac{1}{10}$$

Remarques -

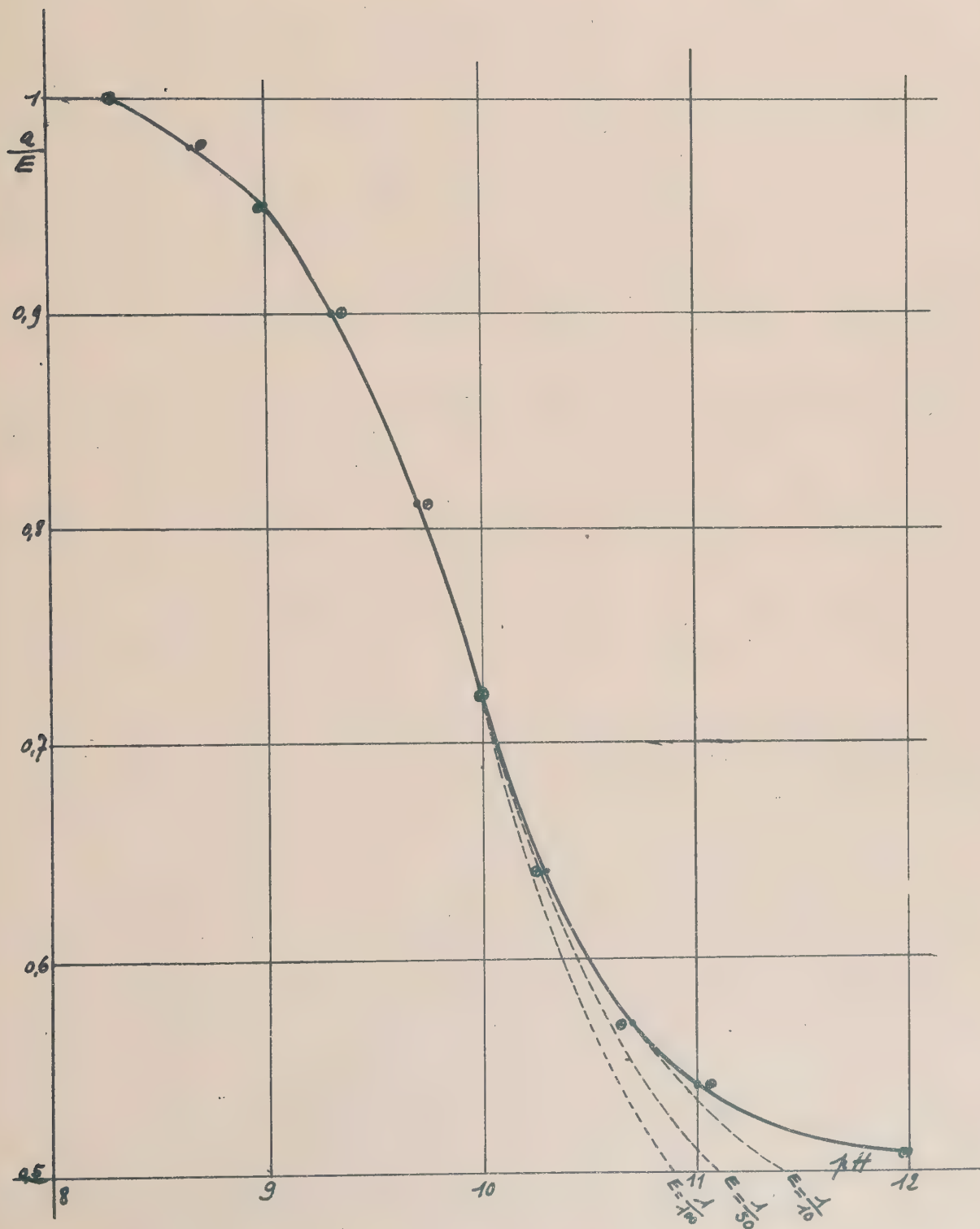
1) Le pH d'une solution de CO^3HNa de $E = \frac{1}{10}$ est facilement obtenu par le calcul. En faisant $a = E$, il vient :

$$\frac{H}{K_1} = \frac{K_2}{H} \quad H^2 = K_1 K_2 = 3,5 \times 6,25 \cdot 10^{-18} = 22 \cdot 10^{-18}$$

$$(\text{H})^+ = 4,7 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = 8,33$$

Variation du μH en fonction de $\frac{a}{E}$



2) H et $\frac{K}{H}$ sont négligeables vis-à-vis de E , pour des pH compris entre 8 et 11 et l'on peut écrire :

$$a = \frac{E \left(1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H} \right)}{1 + 2 \frac{K_2}{H}}$$

De toute façon, dans tous les cas, on a :

$$a = \left(E - \frac{K}{H} \right) \left[\frac{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \right]$$

3) Lorsque $(H)^+$ devient petit, c'est-à-dire par exemple pour des pH compris entre 10 et 12, on aura :

$$\frac{a}{E} = \left(1 - \frac{K}{HE} \right) \left[\frac{1 + \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \right]$$

$$= \frac{1 + \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} - \frac{K}{HE} \left[\frac{1 + \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \right] \neq \frac{1 + \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} - \frac{K}{2HE}$$

En effet, dans ces conditions, 1 est négligeable

$$\text{devant } \frac{K_2}{H} \text{ et } \frac{1 + \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \rightarrow \frac{1}{2}$$

L'approximation est donc bien légitime.

Voici le tableau des valeurs calculées qui m'a permis de tracer la courbe théorique de la page 72 bis.

(En abscisses = pH ; en ordonnées = $-\frac{a}{E}$)

H	$4,67 \cdot 10^{-9}$	$2,19 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$0,2 \cdot 10^{-9}$	10^{-10}	$0,5 \cdot 10^{-10}$	$0,2 \cdot 10^{-10}$	10^{-11}	10^{-12}
pH	8,33	8,698	9	9,301	9,698	10	10,301	10,698	11	12
$-\frac{a}{E}$	1	0,975	0,950	0,90	0,81	0,725	0,640	0,570	0,54	0,505

Cette courbe est valable pour toutes les concentrations, sauf pour des p.H élevés où il faut tenir compte de la correction $-\frac{K}{2HE}$; donc la courbe unique, pour des pH élevés, se terminera par des rameaux distincts pour chaque concentration. Je les ai tracés pour $E = -\frac{1}{10}$, $-\frac{1}{50}$, $-\frac{1}{100}$. Ces rameaux sont à limiter pour le pH de CO^3Na^2 . Ce pH dépend de E (voir son calcul page 95).

Pour $E = -\frac{1}{10}$, $-\frac{a}{E} = 0,535$ (à pH = 11) et 0,455 (à pH = 12)

Pour $E = -\frac{1}{50}$, $-\frac{a}{E} = 0,7225$ (à pH = 10)

et 0,515 (à pH = 11)

Pour $E = -\frac{1}{100}$, $-\frac{a}{E} = 0,72$ (à pH = 10) et 0,49 (à pH = 11)

PO^4H^3	pur	3 gr, 92	} par litre
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$	pur	2 gr, 40	
Acide borique	pur	2 gr, 48	

A l'aide d'une burette, on y verse de la soude $-\frac{\text{N}}{5}-$.

Les variations correspondantes de pH, par rapport au nombre de cm^3 de soude ajoutés, sont connues et données dans une table.

2/- Dans le vase, V, plonge un petit vase, P, contenant la solution de p.H inconnu.

3/- La liaison, entre les liquides de P et de V, est faite par un capillaire rempli d'agar-agar, imbibé de KCl, en solution saturée.

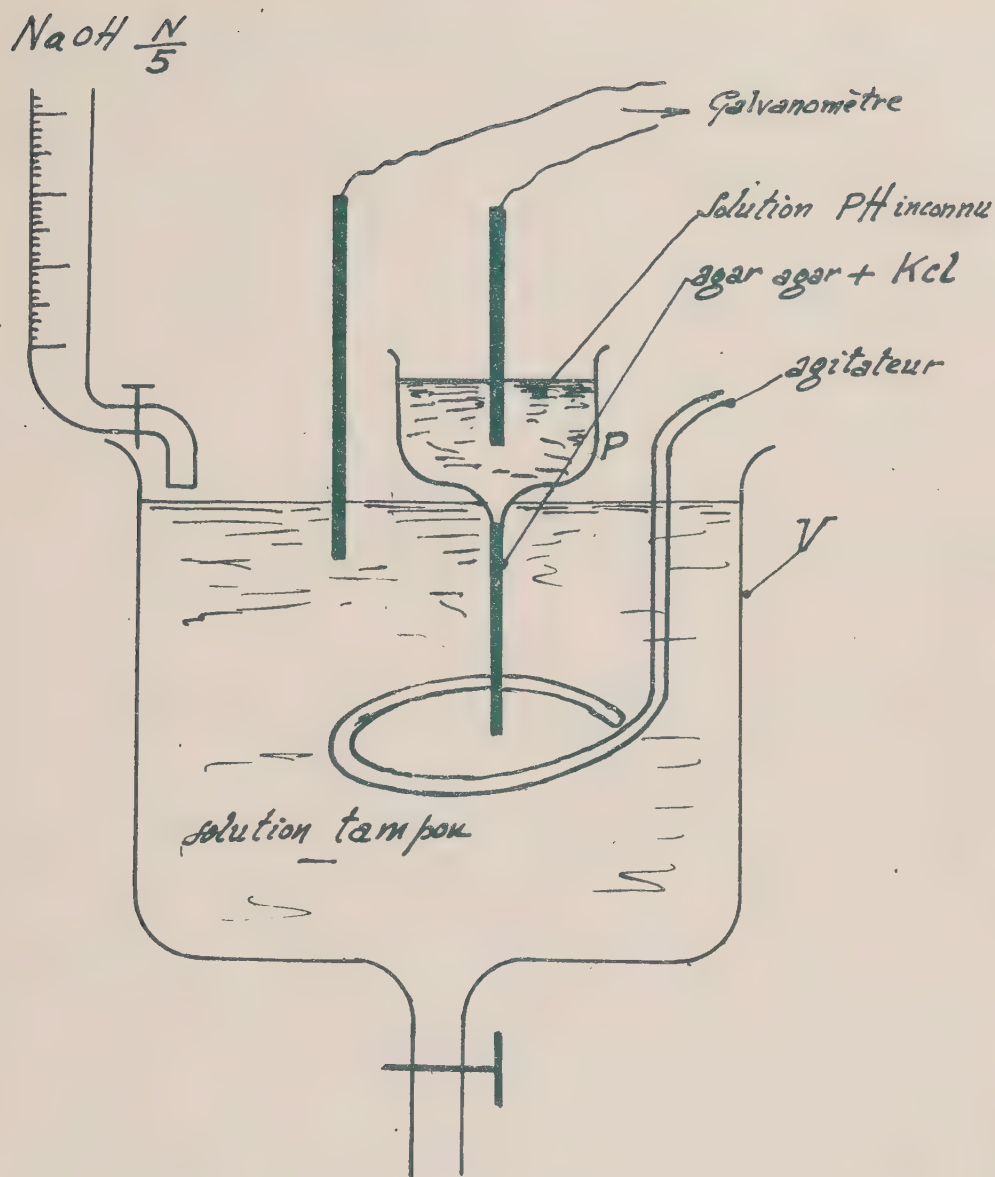
4/- Dans P et V plongent 2 électrodes d'antimoine semblables, reliées aux deux bornes d'un galvanomètre ou d'un millivoltmètre.

5/- On ajoute, en agitant, de la soude $-\frac{\text{N}}{5}-$, dans V, jusqu'à ce que le spot du galvanomètre ne dévie plus. A ce moment les pH de P et de V sont égaux (voir schéma ci-contre page 76 bis).

Variation de la conductivité d'une solution de CO^3HNa en fonction du pH -

Il s'agissait de savoir, si l'on pouvait prévoir par le calcul les variations que subissait la conductivité d'une solution de CO^3HNa , lorsqu'on faisait varier son pH.

Voici les notations que nous avons utilisées dans ce paragraphe, soient :



*Schéma de la mesure du pH par la
méthode électrométrique différentielle.*

$$\begin{cases}
 \underline{a} = \text{la concentration en } \text{CO}_3\text{H}^2 \text{ total, exprimée en équivalents par litre} \\
 \underline{A} = 10^3 \underline{a}, \text{ la concentration en } \text{CO}_3\text{H}^2 \text{ total, exprimée en milliéquivalents par litre}
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 \underline{c} = \text{la concentration en Na totale, exprimée en milliéquivalents par litre} \\
 \underline{E} = \frac{\underline{c}}{10^3} \text{ la concentration en Na totale, exprimée en équivalents par litre}
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 a_1 = \text{la concentration en } (\text{CO}_3\text{H})^- \text{ exprimée en équivalents/l.} \\
 a_2 = \text{" " " " } (\text{CO}_3)^{--} \text{ " " " "}
 \end{cases}$$

$$\begin{cases}
 A_1 = \text{concentration en } (\text{CO}_3\text{H})^- \text{ en milliéquivalents/litre} \\
 A_2 = \text{" " " " } (\text{CO}_3)^{--} \text{ " " " "}
 \end{cases}$$

χ = conductivité de la solution
 Λ = paramètre ionique
 avec $\begin{cases} \Lambda_1 = \text{paramètre de } (\text{CO}_3\text{H})^- \\ \Lambda_2 = \text{" " } (\text{CO}_3)^{--} \end{cases}$

Si la règle d'additivité est respectée, c'est-à-dire si la conductivité est la somme des conductivités ioniques, d'après les conventions adoptées pour la définition des paramètres, on peut écrire :

$$\chi = \frac{e \Lambda}{10} + B$$

Λ étant le paramètre de $(\text{CO}_3)^{--} + (\text{CO}_3\text{H})^-$

Si, par ailleurs, on veut bien avoir présent à l'esprit que dans une solution de CO_3HNa , on rencontre les ions suivants :

$(\text{CO}_3\text{H})^-$ $(\text{CO}_3)^{--}$ $(\text{OH})^-$ $(\text{Na})^+$ $(\text{H})^+$, et que la concentration en ions $(\text{H})^+$ est toujours négligeable devant la concentration des autres ions, il vient :

$$\chi = \frac{1}{10} \Lambda_1 A_1 + \frac{2}{10} \Lambda_2 A_2 + \frac{1}{10} \Lambda_{\text{OH}} \frac{K}{H} \times 10^3$$

ou

$$\chi = \frac{1}{10} \Lambda_1 \times 10^3 a_1 + \frac{2}{10} \Lambda_2 \times 10^3 a_2 + \frac{\Lambda_{\text{OH}}}{H} \times \frac{10^{-14} \times 10^3}{10}$$

Or :

$$a_1 = \frac{\frac{a}{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H}}}{\frac{(E + H - \frac{K}{H})}{1 + 2 \frac{K_2}{H}}} \neq \frac{E - \frac{K}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}}$$

exprimé en équivalents/litre ;

$$a_2 = \frac{K_2 a_1}{H} = \frac{K_2}{H} \times \frac{E - \frac{K}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \text{ en équivalents/litre .}$$

Je remplace a_1 et a_2 par leurs valeurs respectives :

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{10} \Lambda_1 10^3 \times \frac{E - \frac{K}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{2}{10} \Lambda_2 10^3 \frac{K_2}{H} \frac{(E - \frac{K}{H})}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \\ &\quad + \frac{\Lambda_{\text{OH}} \cdot 10^{-12}}{H} \\ &= \frac{1}{10} \frac{\Lambda_1 10^3 E}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{2}{10} \frac{\Lambda_2 \frac{K_2}{H} \cdot 10^3 E}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{\Lambda_{\text{OH}} \cdot 10^{-12}}{H} \\ &\quad - \frac{1}{10} \frac{K}{H} \times 10^3 \left[\frac{\Lambda_1}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{2 \frac{K_2}{H} \Lambda_2}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \right] . \end{aligned}$$

Si l'on remplace E par c ($10^3 E = c$), on peut écrire :

$$\chi = \frac{\Lambda_1 c + 2 \Lambda_2 \frac{K_2}{H} c}{10 (1 + 2 \frac{K_2}{H})} + \frac{\Lambda_{OH} \cdot 10^{-12}}{H} - \frac{10^{-12}}{H} \Lambda_2$$

En effet, le terme :

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{10} \frac{K}{H} \cdot 10^3 \left[\frac{\Lambda_1}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{2 \Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \right] \\ & = -\frac{10^{-12}}{H} [I] \end{aligned}$$

en posant :

$$I = \frac{\Lambda_1}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{2 \Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}}$$

peut se simplifier considérablement.

Puisque Λ_1 et Λ_2 sont assez voisins, on peut écrire :

$$\Lambda_2 = \Lambda_1 + \Delta \Lambda$$

et I devient :

$$\begin{aligned} I &= \frac{\Lambda_1}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{2 \Lambda_1 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{\Delta \Lambda \frac{2 K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \\ &= \Lambda_1 + \frac{\Delta \Lambda \frac{2 K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \end{aligned}$$

Pour de forts pH, $\frac{K_2}{H}$ est grand (1 est négligeable devant $\frac{K_2}{H}$), et il reste :

$$I = \Lambda_1 + \Delta \Lambda \frac{2 \frac{K_2}{H}}{2 \frac{K_2}{H}} = \Lambda_1 + \Delta \Lambda = \Lambda_2$$

On voit que χ est une fonction linéaire de c .

Je pose $\chi = \frac{\Lambda c}{10} + B$

avec $\Lambda = \frac{\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}}$

et $B = \left(\frac{\Lambda_{OH} 10^{-12}}{H} - \frac{10^{-12}}{H} \Lambda_2 \right)$

ou $\left[\frac{10^2 K}{H} (195 - \Lambda_2) \right]$.

Pour de forts pH, on peut donc écrire :

$$\chi = \frac{c}{10} \frac{\Lambda_1}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \Lambda_2 \left[\frac{c}{10} \times \frac{2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} - \frac{10^{-12}}{H} \right] + \frac{\Lambda_{OH} \cdot 10^{-12}}{H}$$

Pour de faibles valeurs de $(H)^+$, au contraire :

$$\chi \rightarrow \frac{c}{10} \frac{\Lambda_1}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} + \frac{c}{10} \frac{\Lambda_2 \times 2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \quad (1)$$

Remarquer que, dans tous ces calculs, la concentration équivalente est toujours E (pour CO^3HNa ou CO^3Na^2) alors que pour :

$$\begin{cases} \text{CO}^3\text{HNa} & a = E \\ \text{CO}^3\text{Na}^2 & a = \frac{E}{2} \end{cases}$$

Applications aux solutions de CO^3HNa et de CO^3Na^2 -

1/- Pour une solution de CO^3HNa pur (faibles valeurs de $(\text{H})^+$), on peut utiliser la formule réduite (1) ,

Je pose :

$$X = -\frac{c}{10} \Lambda_{\text{CO}^3\text{HNa}} .$$

En comparant cette équation avec (1), il vient :

$$\Lambda_{\text{CO}^3\text{HNa}} = \frac{\Lambda_1 + 2 \Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}}$$

avec $H = 6,7 \cdot 10^{-9}$

$$\frac{2 K_2}{H} = 0,0266$$

D'où l'équation :

$$\boxed{\Lambda_1 + 0,0266 \Lambda_2 = 1,0266 \Lambda_{\text{CO}^3\text{HNa}}} \quad (1)$$

2/- Pour des solutions de CO_3Na^2 pures (à la concentration équivalente a), je pose :

$$I = \frac{a}{10 \left(1 + 2 \frac{K_2}{H}\right)} \quad J = \left[I \times \frac{2K_2}{H} - \frac{10^{-12}}{H} \right]$$

$$L = \chi_{\text{CO}_3\text{Na}^2} - \frac{10^{-12} \Lambda_{\text{OH}}}{H}$$

On aura dans ces conditions :

$$\boxed{\Lambda_1 I + \Lambda_2 J = L} \quad (2)$$

En définitive, d'après des équations précédentes (1) et (2), on peut tirer :

$$\begin{cases} \Lambda_2 = \frac{\frac{L}{I} - 1,0266 \Lambda_{\text{CO}_3\text{HNa}}}{\frac{J}{I} - 0,0266} \neq \frac{I}{J} \left[\frac{L}{I} - 1,0266 \Lambda_{\text{CO}_3\text{HNa}} \right] \\ \Lambda_1 = 1,0266 \Lambda_{\text{CO}_3\text{HNa}} - 0,0266 \Lambda_2 \end{cases}$$

Exemple de calcul de Λ_1 et Λ_2

Je considère, comme je l'ai fait précédemment, au cours de l'étude des pH, des solutions pour lesquelles

$$E = \frac{1}{10}$$

A) Pour CO_3HNa de concentration $E = \frac{1}{10}$ (cf. courbe I),

on trouve $\Lambda = 64,8$, on a donc :

$$\Lambda_1 + 0,0266 \Lambda_2 = 64,8 \times 1,0266$$

d'où

$$\boxed{\Lambda_1 + 0,0266 \Lambda_2 = 66,5} \quad (1)$$

B) Pour $\text{CO}_3^{2-}\text{Na}^2$ de concentration $E = \frac{1}{10}$ (c'est-à-dire $a = \frac{1}{20}$) ou $c = 100$ milliéquivalents/litre, on trouve :

$$\chi = 729 .$$

Calcul du pH d'une telle solution :

$$a = \frac{E}{2} = \left(E - \frac{K}{H}\right) \left[\frac{1 + \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \right]$$

$$\frac{E}{2} = \frac{K}{H} \left(1 + \frac{K_2}{H}\right) \neq \frac{KK_2}{H^2}$$

$$H = \sqrt{\frac{2 KK_2}{E}} = \sqrt{2 \times 10 \times 10^{-14} \times 6,25 \cdot 10^{-11}} = 3,53 \cdot 10^{-12}$$

Je porte dans :

$$\chi = \frac{c \Lambda}{10} + B \quad \text{avec} \quad \Lambda = \frac{\Lambda_1 + 2 \Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}}$$

$$\text{et} \quad B = \frac{10^2 K}{H} (195 - \Lambda_2) \quad \frac{2 K_2}{H} = 35,8$$

Il vient :

$$729 = \frac{100}{36,8 \times 10} \left(\Lambda_1 + 35,8 \Lambda_2 \right) + (195 - \Lambda_2) \frac{10^{-14} \times 10^2}{3,5 \cdot 10^{-12}}$$

$$729 = 10^2 \left(\frac{\Lambda_1 + 35,8 \Lambda_2}{368} \right) + \frac{10^2 (195 - \Lambda_2) 10^{-14}}{3,5 \cdot 10^{-12}}$$

$$7,29 = \frac{\Lambda_1 + 35,8 \Lambda_2}{368} + \frac{195 - \Lambda_2}{350}$$

D'où

$$\Lambda_1 + 34,75 \Lambda_2 = 2480 \quad (2)$$

On avait déjà :

$$\Lambda_1 + 0,0266 \Lambda_2 = 66,5 \quad (1)$$

En résolvant le système (1)-(2), on trouve :

$$\begin{aligned} \Lambda_2 &= 69,5 \\ \Lambda_1 &= 64,65 \end{aligned}$$

Calcul de la variation de la conductivité de telles solutions, en fonction du pH -

(solutions pour lesquelles $E = \frac{1}{10}$, soit $c = 100$)

Il suffira donc d'étudier la variation de χ en fonction du pH. J'applique la formule générale :

$$\chi = \frac{C}{10} + B$$

avec :

$$\begin{cases} \Lambda = \frac{64,65 + 139 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \\ B = \frac{10^2 K}{H} (195 - \Lambda_2) = \frac{10^{-12}}{H} (195 - 71,5) \\ \quad = \frac{10^{-12} \times 123,5}{H} \end{cases}$$

en posant, pour la commodité des calculs :

$$A = 64,5 + 139 \frac{K_2}{H} \quad \text{et} \quad D = 1 + 2 \frac{K_2}{H}$$

$$\chi = 10 \Lambda + B = 10 \frac{A}{D} + B$$

pH	H	$\frac{K_2}{H}$	$A = 64,65 + 139 \frac{K^2}{H}$	D	$10 \frac{A}{D}$	$B = \frac{1,235}{H \cdot 10^{10}}$	χ
8,3	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	66,5	1,026	649		649
8,69	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	68,9	1,061	650		650
9	10^{-9}	$6,25 \cdot 10^{-2}$	73,35	1,125	652		652
9,1	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	75,5	1,156	654		654
9,5	$0,318 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-2}$	91,90	1,392	663		663
9,9	$0,125 \cdot 10^{-9}$	$50 \cdot 10^{-2}$	134,15	2	670,5	0,97	671,5
10	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$62,5 \cdot 10^{-2}$	151,65	2,25	673	1,2	674
10,2	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$98,5 \cdot 10^{-2}$	201,65	2,97	677	1,95	679
11	10^{-11}	6,25	233	13,5	692	12	704
11,5	$3,18 \cdot 10^{-11}$	19,6	278,9	40,2	694	38,7	733
12	10^{-12}	62,5	875,4	126	695	123	818

Il est alors facile de construire la courbe théorique représentant la variation de χ en fonction de pH (graphique ci-contre p. 86 bis, traits pleins).

Pour faciliter la construction de cette courbe, il faut remarquer que :

1/- $\frac{10 A}{D}$ est une fonction de la forme $\frac{aH + b}{a'H + b'}$

à asymptote horizontale $\frac{139}{2} \times 10 = 695$.

2/- $B = \frac{K}{H}$, $\log B = K_1 + \text{pH}$ $B = e^{(K_1 + \text{pH})}$,

fonction exponentielle que l'on construit en décalant les ordonnées de la limite précédente 695.

Vérification expérimentale -

J'ai réalisé les mêmes opérations que pour l'étude du pH et fait simultanément une mesure de conductivité.

Les mêmes notations que plus haut sont reprises :

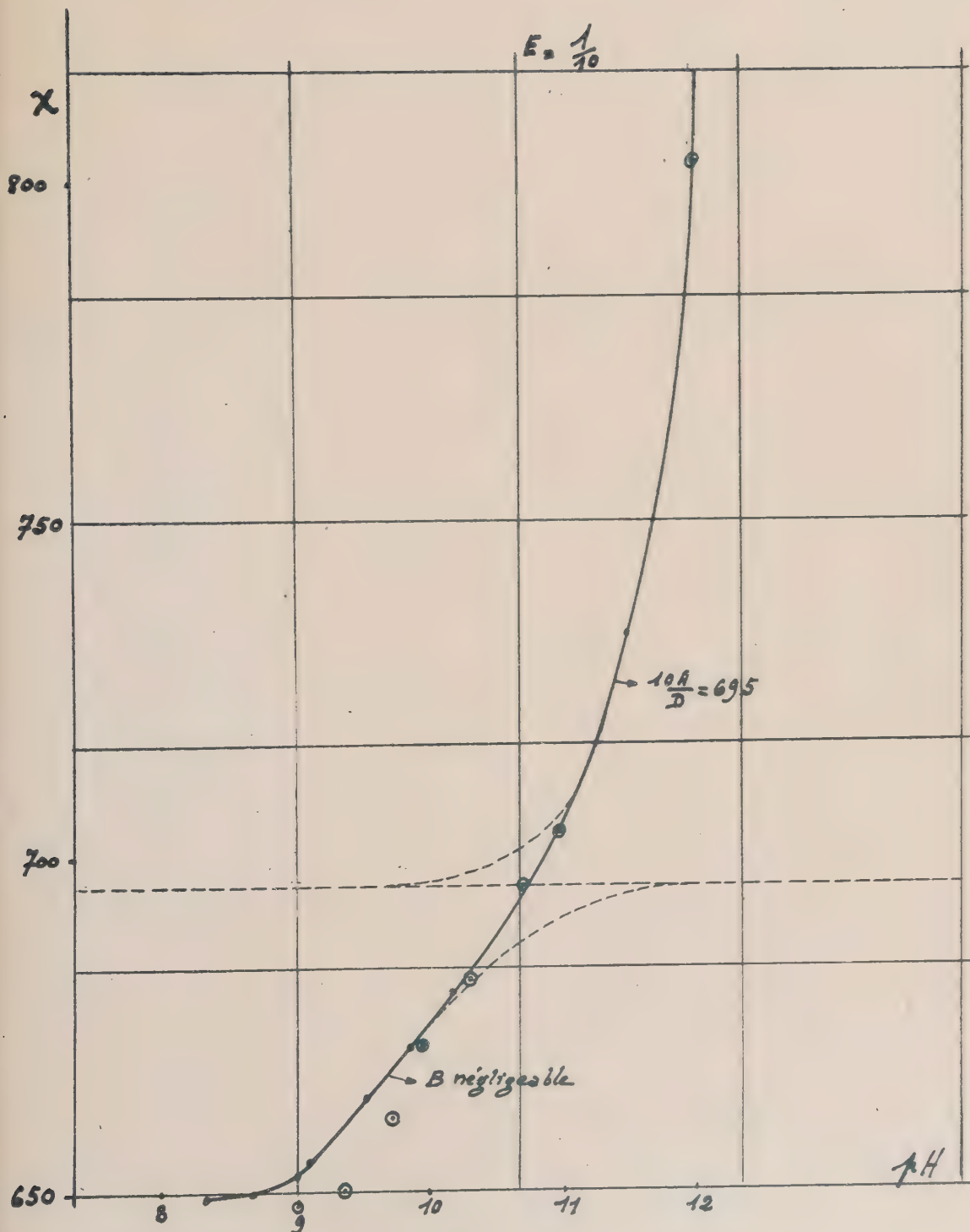
$E = \frac{1}{10}$

$u = \text{nombre de cc de } \text{CO}_3^{\text{HNa}}$ $\frac{N}{10}$ } $u \text{ est fixe et égal}$
 $v = \text{ " " " " NaOH}$ $\frac{N}{10}$ } $\text{à } 10^{\text{cc}}$

Voici le tableau des mesures que j'ai faites :

u	0	0,26	0,51	1,11	2,36	3,8	5,62	7,65	8,65	9,84
$\frac{a}{E}$	1	0,975	0,95	0,9	0,81	0,725	0,64	0,57	0,54	0,505
pH. calculé	8,33	8,698	9	9,3	9,698	10	10,301	10,698	11	12
$\chi_{\text{mesuré}}$	642	644	648	650	661	671	682	695	703	804

J'ai porté les valeurs expérimentales de χ sur le graphique ci-contre p. 86 bis, en regard du tracé théorique (points expérimentaux figurés encerclés).



Par tout ce qui précède, j'ai démontré que lorsqu'on faisait augmenter le pH d'une solution de CO_3^{HNa} de concentration constante $= \frac{1}{10}$, sa conductivité variait dans de grandes proportions (cf. graphique p. 86 bis).

Je me suis demandé ce qu'il adviendrait au point de vue de la conductivité, si l'on abaissait le pH d'une telle solution. (Pour obtenir cet abaissement, on ne pouvait songer à lui ajouter un acide, aussi faible fût-il, qui eût déplacé l'acide carbonique. J'ai tout simplement soumis la solution à un barbotage de CO_2 , ce qui avait en outre l'avantage de me placer dans des conditions analogues à celles que l'on rencontre dans le cas des Eaux Minérales à l'émergence).

On pouvait prévoir que l'abaissement de la conductivité dans de telles conditions ne serait pas grand, puisque la pente du graphique p. 86 bis diminuait dans de fortes proportions pour devenir très petite lorsqu'on se rapprochait du pH initial de 8,33.

Les réactions présentées par un tel système étaient alors les suivantes :



On pouvait, par ailleurs, toujours écrire :

$$\frac{(\text{CO}_3^{\text{H}})^- \times (\text{H})^+}{(\text{CO}_3^{\text{H}^2})} = K_1$$

Que se passait-il au point de vue théorique ?

Soit a , la concentration en $(\text{CO}_3\text{H})^-$ initial, c'est-à-dire $a = (\text{CO}_3\text{H})^- + (\text{CO}_3\text{H}^2)$. Il faut remarquer que (CO_3H^2) est petit. En effet :

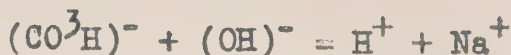
$$(\text{CO}_3\text{H}^2) = \frac{a \cdot \frac{H_0}{K_1}}{1 + \frac{H_0}{K_1}}$$

avec
$$\begin{cases} H_0 = 4,7 \cdot 10^{-9} & (\text{pH initial avant barbotage}) \\ H_1 = 3,5 \cdot 10^{-7} \end{cases}$$

$\text{CO}_3\text{H}^2 \neq \frac{a}{100}$ peut être négligé et on peut écrire simplement : $a = (\text{CO}_3\text{H})^-$ avant barbotage.

Soient y la concentration en $(\text{CO}_3\text{H})^-$ finale après barbotage, $(\text{H})^+$ la concentration en ions H finale.

Puisqu'il y a neutralité électrique, on peut toujours écrire :



Or $\text{Na}^+ = (\text{CO}_3\text{H})^- \text{ initial} = a$

d'après $\text{CO}_3\text{HNa} \longrightarrow \text{CO}_3\text{H} + \text{Na}$ (CO_3HNa étant entièrement dissocié).

Il vient donc :

$$y + \frac{K}{H} = H + a$$

$$y = a + H - \frac{K}{H}$$

Si $H = 10^{-7}$ $\frac{K}{H} = H$ $y = a$

Si H est compris entre 10^{-7} et 10^{-8} , $y = a$ à 10^{-6} près.

Le barbotage fait donc surtout varier les ions H à concentration totale constante, donc la courbe des conductivités peut être prolongée au-dessous du $pH = 8,33$.

$$\Lambda = \frac{\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2 \frac{K_2}{H}} \quad \text{est toujours valide et tend vers}$$

Λ_1 , lorsque H est grand vis-à-vis de K_2 .

et χ est donné par $\chi = \frac{a\Lambda}{10} + B$.

Pour une solution de $E = \frac{1}{10}$ (graphique p. 86 bis), χ tend vers 646,5.

En conclusion, la nouvelle concentration en $(CO_3H)^- y$, obtenue après barbotage du CO_2 dans la solution, est sensiblement la même que la concentration initiale a , avant barbotage, ceci aux approximations près ($y = a$, à 1 % près environ, puisque j'ai négligé (CO_3H^2) qui vaut $a/100$).

La conductivité sera donc sensiblement la même à un pH de 6,8 qu'à un pH de 8,33 (646,5 au lieu de 649).

En ce qui concerne les Eaux Minérales, la conductivité à l'émergence ne différera donc que peu de la conductivité, prise, par exemple, une heure après, lorsque le CO_2 libre se sera dégagé. Bien entendu, il ne s'agit pas de mesures sur une eau floculée; ce que je veux dire, c'est que les chiffres de conductivité, obtenus pour une eau saturée de CO_2 ou après le départ de ce gaz, ne présentent que de très petites différences.

Je me suis appliqué à vérifier, expérimentalement, ce que j'ai établi, théoriquement. A cet effet, j'ai fait barboter CO^2 dans une solution de CO^3HNa , $E = -\frac{1}{10}$, le tube de mesure placé dans le thermostat. Ayant obtenu l'équilibre du pont, avant le barbotage, j'ai suivi, sur l'écran de l'oscillographe, la variation de conductivité (la droite horizontale, qui indiquait l'équilibre, s'est ouverte très légèrement). Après 30 secondes, la conductivité se fixe et l'on peut continuer à faire passer CO^2 sans que le pont ne présente aucun déséquilibre nouveau. La solution de bicarbonate est donc, très rapidement, saturée par ce gaz, ce qui ne m'a permis de fixer, expérimentalement, que la fin de l'opération. Ci-dessous les résultats obtenus .

On voit que les conductivités diffèrent d'environ 1 %, ce qui est bien de l'ordre des approximations faites.

	pH	Λ
$\text{CO}^3\text{HNa} -\frac{N}{10}$ initial	8,33	64,8
$\text{CO}^3\text{HNa} -\frac{N}{10}$ dans lequel on a fait barboter CO^2 pendant 30 secondes	6,78	64,5

On constate que, si la conductivité ne varie que très peu, les pH, que j'ai mesurés au même moment que les conductivités, varient de façon importante (8,33 à 6,78).

Cette étude des bicarbonates, entreprise sans idée préconçue, pour voir dans quelle mesure leur conductivité variait avec le pH, ne m'a pas conduit à des modifications essentielles en ce qui concerne le paramètre du bicarbonate. En effet, dans la gamme de pH présentée par les eaux minérales, la correction due au pH est, pratiquement, négligeable ; l'eau, à l'émergence sous pression de CO_2 , ne renferme pas d'ions CO_3 et le paramètre du CO_3H est donné, directement, par Λ_1 , c'est-à-dire que sa variation est représentée par la courbe I (page 92 bis).

Variation de la conductivité de CO_3HNa pur

En toute rigueur, il faudrait calculer Λ_1 et Λ_2 selon la méthode de calcul que j'ai exposée précédemment. Dans ces conditions, les valeurs de Λ_1 trouvées sont légèrement inférieures à celles de Λ'_1 . Ainsi pour $E = \frac{1}{10}$

$\Lambda'_1 = 64,65$; $\Lambda_1 = 64,8$. L'erreur commise est de l'ordre du $1/300$, c'est-à-dire de l'ordre des erreurs d'expérience ; et, obéissant à des considérations de simplicité, pour les vérifications de la conductivité des Eaux Minérales, je prendrai Λ'_1 comme paramètre du $(\text{CO}_3\text{H})^-$.

(Λ'_1 = paramètre de (CO_3H) applicable aux eaux minérales)

TABLEAU I

a	2/10	1/10	0,8/10	0,6/10	0,4/10	0,2/10	0,1/10
c	200	100	80	60	40	20	10
Λ	60,9	64,8	65,5	66,9	68,7	72,7	74,6

Se reporter à la courbe I - page 92 bis

L'étude des variations de la conductivité, pour des pH. croissants à partir de 8,33, m'a conduit à quelques résultats intéressants :

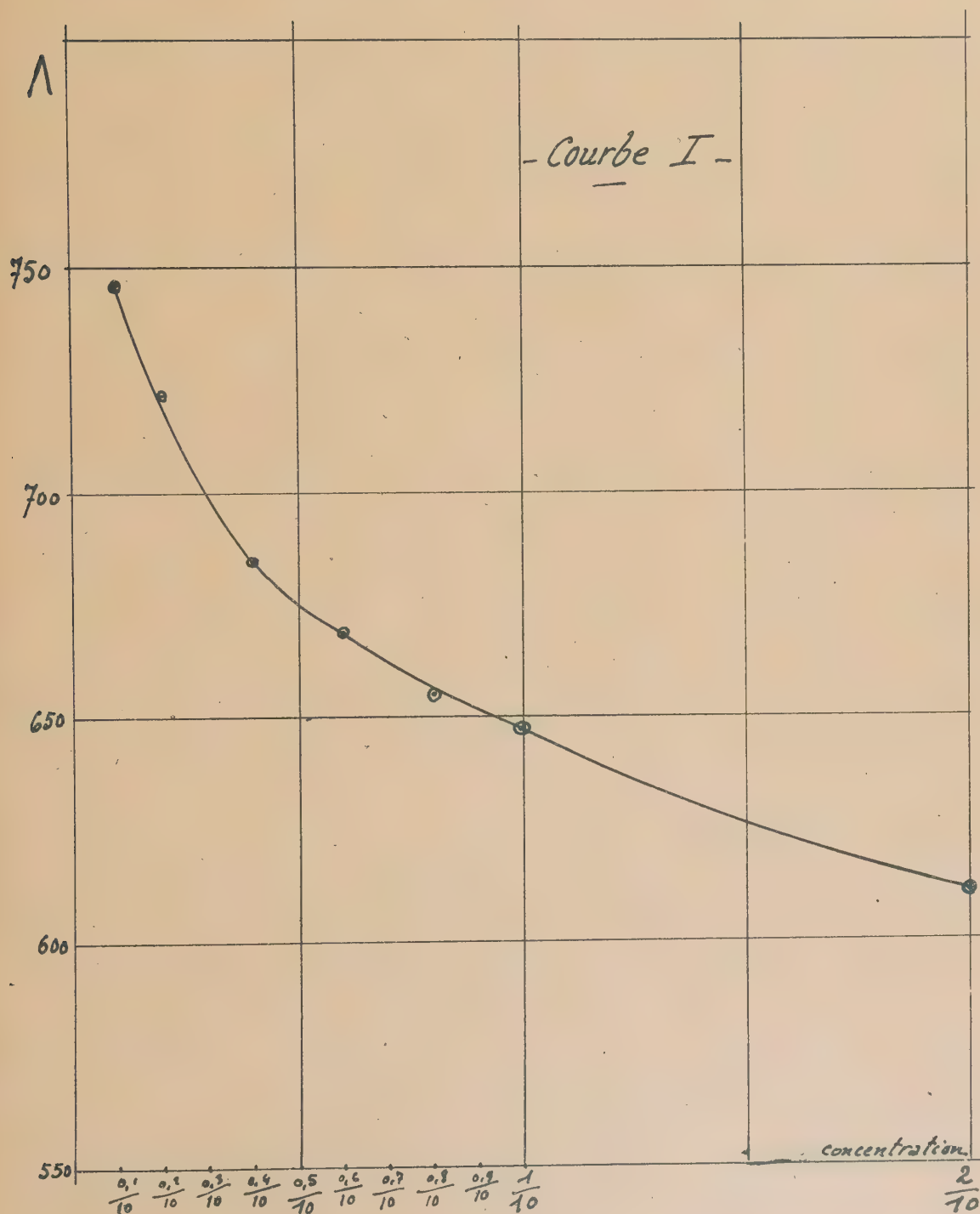
1/- L'équilibre, dont les solutions de bicarbonate sont le siège, est fixé par la seule mesure du pH. Il s'ensuit que, si l'on fait varier le pH. d'une solution de $\text{CO}_3^{2-}\text{HNa}$ (en ayant soin de maintenir constante sa concentration c), on déplace cet équilibre. Quand on augmente le pH. à partir de 8,33, l'équilibre se déplace dans le sens bicarbonate $\rightarrow$ carbonate, ce qui revient à dire que c'est l'étude d'un mélange bicarbonate de soude-carbonate de soude (tous deux en solution équimoléculaire), que j'ai faite.

2/- Dans les mélanges carbonate-bicarbonate, pour lesquels $E = -\frac{1}{10}$, j'ai démontré que, en ce qui concerne la conductivité, la règle d'additivité était respectée, c'est-à-dire que la conductivité du mélange était donnée par la somme des conductivités ioniques. Il ne faut pas oublier que j'ai posé :

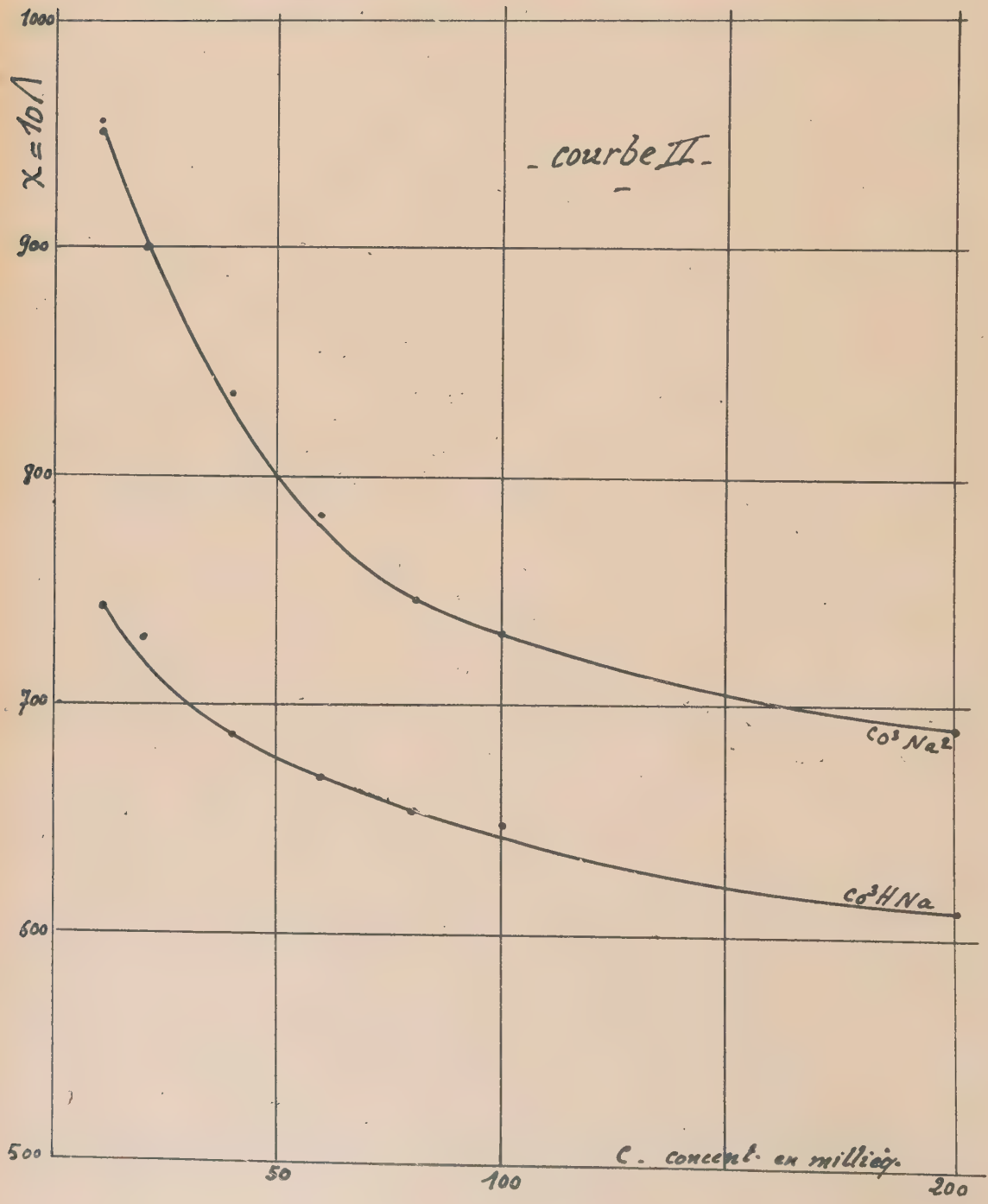
$$\frac{\chi}{100} = \Lambda_{(\text{CO}_3\text{H})^-} \times (\text{CO}_3\text{H})^- + 2 \Lambda_{(\text{CO}_3)^{2-}} \times (\text{CO}_3)^{2-} + \Lambda_{(\text{OH})^-} \times (\text{OH})^-$$

et que mes vérifications ont toujours présenté un bon accord avec les données théoriques précédentes. C'est une vérification du large domaine de validité de la règle d'additivité, que j'ai étudiée, très longuement, par ailleurs.

Variations de la conductivité de CO_3HNa par rapport à la concentration.



Conductivités de CO_3HNa et CO_3Na^2 en fonction de la concentration en milliéquivalents



3/- Les équations :

$$\text{et } \begin{cases} \chi = \frac{c\Lambda}{10} + B & \text{où } \Lambda = \frac{\Lambda_1 + 2\frac{\Lambda_2 K_2}{H}}{1 + \frac{K_2}{H}} \\ B = \frac{10^{-12}}{H} (\Lambda_{OH} - \Lambda_2) \end{cases}$$

c étant la concentration totale en milliéquivalents par litre, permettent de calculer la conductivité d'un mélange carbonate-bicarbonate, dont on connaît le pH. et la concentration totale c .

Inversement, il sera possible de pratiquer le dosage d'un mélange carbonate-bicarbonate, si l'on connaît son pH. et sa conductivité.

A cet effet, les deux paramètres utiles :

Λ_1 = paramètre de $(CO_3H)^-$, (pratiquement égal à Λ'_1) et

Λ_2 = paramètre de $(CO_3)^{--}$,

sont déduits des formules (page 82) où figurent les conductivités de CO_3HNa (cf. tableau I page 91 et courbe I page 92 bis) et les conductivités de CO_3Na , par rapport aux concentrations.

Voici le tableau et la courbe (courbe II p. 92 ter) résumant les mesures que j'ai faites pour ces dernières.

Variation de la conductivité de CO_3Na^2

TABLEAU II

a	$\frac{5}{10}$	$\frac{2}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{0,8}{10}$	$\frac{0,6}{10}$	$\frac{0,5}{10}$	$\frac{0,4}{10}$	$\frac{0,2}{10}$	$\frac{0,1}{10}$
c	500	200	100	80	60	50	40	20	10
Λ	54,5	69,84	72,9	74,6	78,4	80,3	83,4	90	96,2

Dans le calcul de Λ_2 pour différentes concentrations, Λ_2 étant la conductivité due aux seuls ions (CO_3^{2-}) , certaines approximations sont à justifier.

Pour fixer les idées, dans une solution de CO_3Na_2 , pour laquelle $E = \frac{1}{10}$: $H = 3,5 \cdot 10^{-12}$ $\text{OH} = \frac{1}{350}$

$$\text{d'où } (\text{CO}_3\text{H}) = a_1 = \frac{E}{1 + \frac{2K_2}{H}} = \frac{1}{364}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = a_2 = \frac{K_2}{H} \cdot \frac{E}{1 + \frac{2K_2}{H}} = \frac{17,7}{364}$$

$$\begin{aligned} (\text{CO}_3\text{H}^2) &= \frac{(\text{CO}_3\text{H}) \cdot (H)^+}{K_1} = \frac{1}{364} \times \frac{3,5 \cdot 10^{-12}}{3,5 \cdot 10^{-7}} \\ &= 0,27 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

Dans ces conditions, on peut négliger $(\text{CO}_3\text{H})^-$ et CO_3H^2 .

Tous les calculs sont consignés dans le tableau suivant que je fais suivre des courbes Λ_1 , Λ_2 et $\Lambda_{(\text{OH})}$ en fonction de g (courbes III et IV, pages 96 et 96 bis).



Variations de Λ_1 et Λ_2 par rapport à la concentration équivalente totale.

E	$C=10^3 E$	$\Lambda_{(CO_2HNa)}$	$1,0266 \Lambda_{(COHNa)}$	$\Lambda_{(CO_2Na_2)}$	$\chi_{(CO_2Na_2)}$	H	$\Lambda_{(OH)}$	$\frac{10^{-12} \Lambda_{(OH)}}{H}$	L	$\frac{2 K_2}{H}$
0,1	100	64,8	66,5	72,9	729	$3,53 \cdot 10^{-12}$	195	55,2	673,8	35,4
0,08	80	65,5	67,2	74,6	596,8	$3,97 \cdot 10^{-12}$	196	49,4	547,4	31,5
0,06	60	66,9	68,7	78	468	$4,58 \cdot 10^{-12}$	199	43,5	424,5	27,3
0,05	50	67,6	69,4	80,1	400,5	$5,02 \cdot 10^{-12}$	200,6	39,9	360,6	24,9
0,04	40	68,7	70,5	83	332	$5,6 \cdot 10^{-12}$	203	36,3	295,7	22,3
0,025	25	71,3	73,1	87,8	219,5	$7,01 \cdot 10^{-12}$	206,5	29,1	190,4	17,6
0,02	20	72,7	74,5	89,9	179,8	$7,94 \cdot 10^{-12}$	208,5	26,2	153,6	15,7
0,01	10	74,6	76,5	94,4	94,4	$11,2 \cdot 10^{-12}$	211,5	18,9	75,5	11,20
		courbe I		courbe II			courbe III			

$$= \Lambda_{(CO_2Na_2)} \times \frac{C}{10}$$

$$= \frac{1,12 \times 10^{-12}}{\sqrt{E}}$$

Ces valeurs de $\Lambda_{(OH)}$ sont tirées
du recueil des constantes en
traçant les courbes et en interpolant

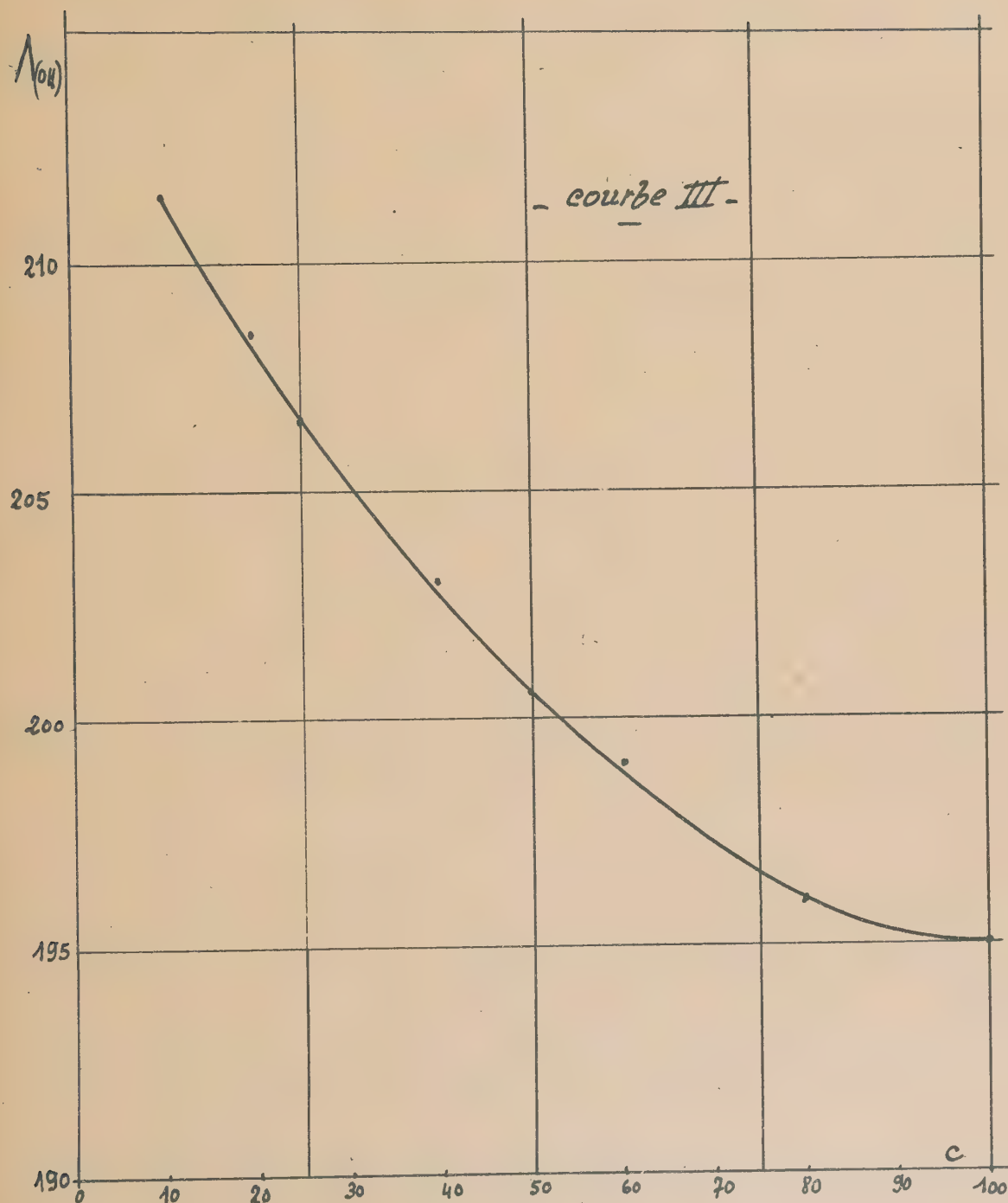
$$= \chi_{(CO_2Na_2)} - \frac{10^{-12} \Lambda_{(OH)}}{H}$$

$$\frac{12,5 \times 10^{-11}}{H}$$

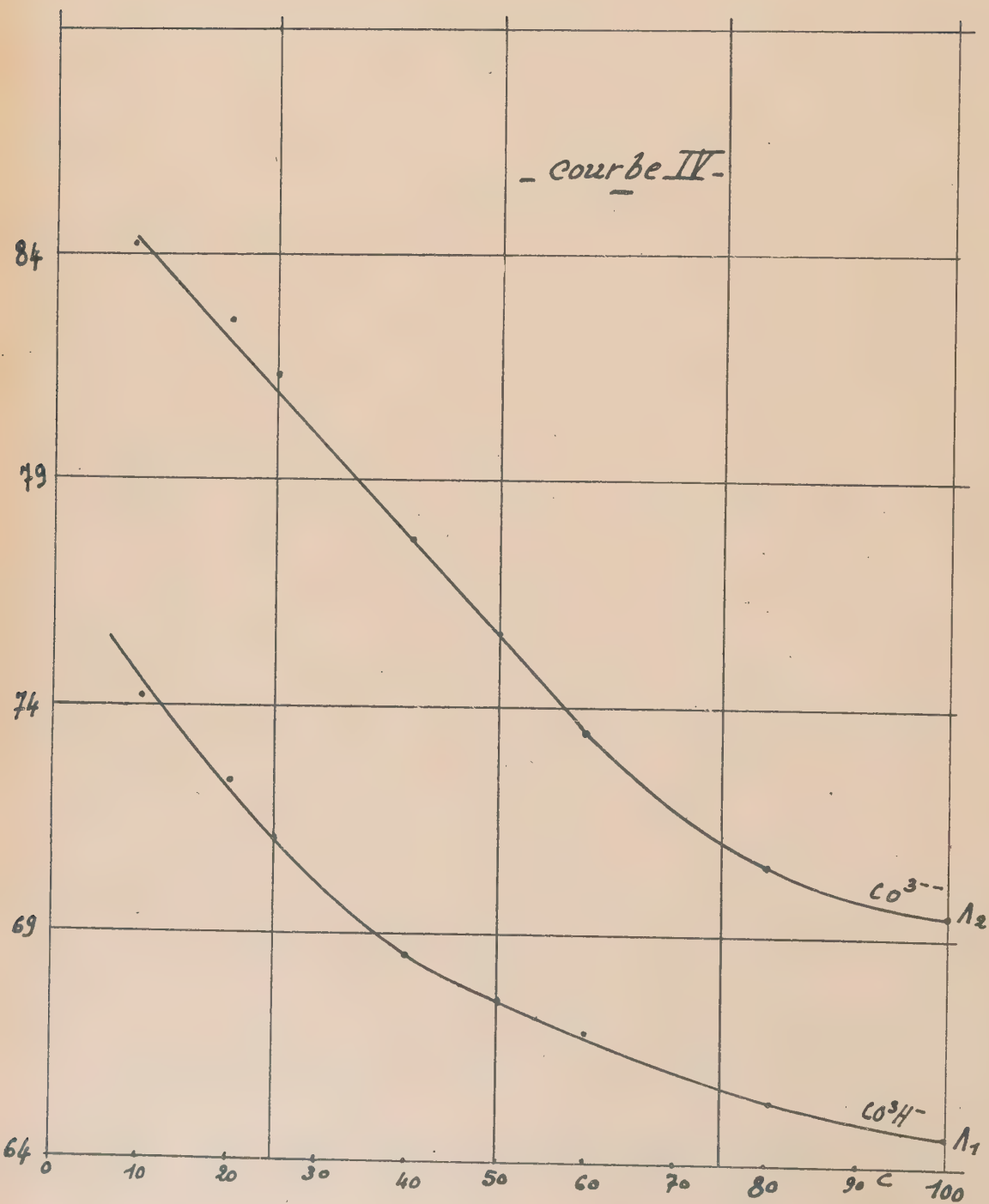
Variations de Λ_1 et Λ_2 par rapport à la concentration équivalente totale (suite)

	$= \frac{C}{10(1 + \frac{2K_2}{H})}$			$= I \times \frac{2K_2}{H} - \frac{10^{-12}}{H}$			$= \frac{I}{J} \times \sqrt{\Lambda_{(CO_3HNa)}}$	$= \frac{I}{J} - \frac{I}{J} \sqrt{\frac{1,0266}{\Lambda_{(CO_3HNa)}}}$		$= \sqrt{\frac{1,0266}{\Lambda_{(CO_3HNa)}}} - \sqrt{\frac{1,0266}{\Lambda_2}}$
$\Lambda \times \frac{2K_2}{H}$	I	$I \times \frac{2K_2}{H}$	$\frac{10^{-12}}{H}$	J	$\frac{L}{J}$	$\frac{I}{J}$	$\frac{I}{J} \sqrt{\Lambda_{(CO_3HNa)}}$	Λ_2	$0,0266 \Lambda_2$	Λ_1
36,4	0,2745	9,73	0,283	9,45	71,3	0,029	1,88	69,4	1,85	64,65
32,5	0,2458	7,76	0,252	7,51	72,8	0,0327	2,14	70,6	1,88	65,32
28,3	0,2122	5,80	0,218	5,58	76	0,038	2,54	73,4	1,95	66,75
25,9	0,1930	4,80	0,199	4,60	78,3	0,0419	2,83	75,4	2,00	67,40
23,3	0,1718	3,83	0,1785	3,65	81	0,047	3,23	77,7	2,1	68,4
18,6	0,1344	2,36	0,141	2,22	85,7	0,060	4,28	81,3	2,16	70,94
16,7	0,1197	1,88	0,125	1,75	87,7	0,0684	4,97	82,6	2,20	72,30
12,2	0,0823	0,920	0,095	0,825	91,5	0,10	7,45	84,15	2,25	74,25
								courbe IV		courbe IV

$\Lambda_{(OH)}$ en fonction de c



$\Lambda_1 - \Lambda_2$ en fonction de C .



Dosage du mélange CO_3Na^2 , CO_3HNa , au moyen des seules mesures de la conductivité et du pH.

Soit le mélange CO_3Na^2 , CO_3HNa , ces sels représentant, dans le mélange, des concentrations moléculaires respectives $\underline{x}$ et $\underline{y}$.

La concentration équivalente, en Na, est $E = 2x + y$

" " " " en $(\text{CO}_3\text{H}^- + \text{CO}_3^{--})$
(acide carbonique total)

est $a = x + y$.

d'où

$$\begin{array}{l} \bar{x} = E - a \\ y = 2a - E \end{array}$$

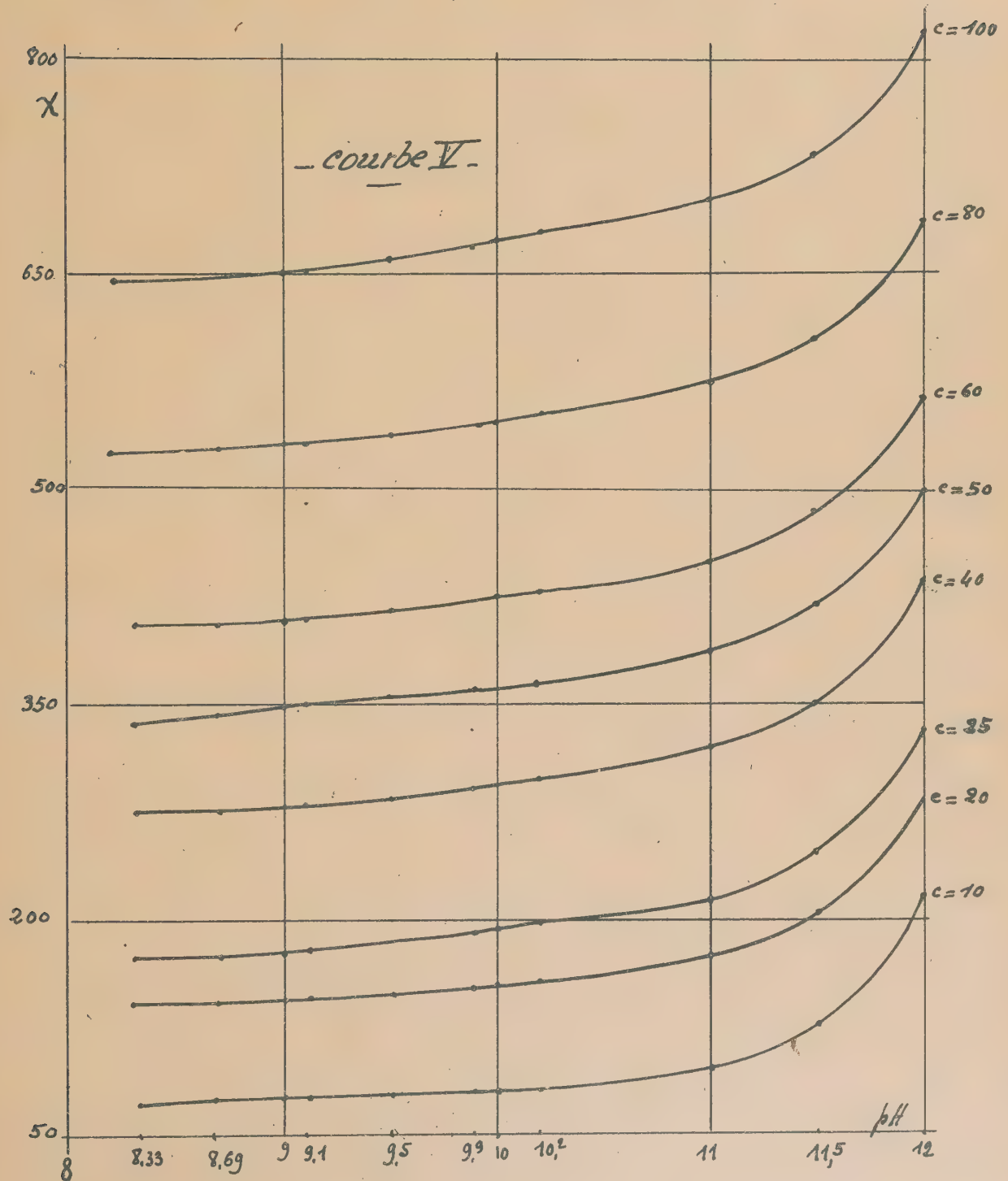
Le graphique page 72 bis, donne une relation entre $\underline{E}$ et $\underline{a}$ d'une part et le pH d'autre part. Par ailleurs, le réseau des valeurs de χ , en fonction du pH et de $\underline{E}$, donnera la valeur de $\underline{E}$ ($E = \frac{c}{100}$). On tirera alors facilement $\underline{x}$ et $\underline{y}$. J'ai tracé le réseau pour $c = 10$, $c = 20$, $c = 25$, $c = 40$, $c = 50$, $c = 60$, $c = 80$, $c = 100$. (Courbe V, page 98 bis, détails des calculs pages 99 et sq.).

Pour un mélange inconnu de CO_3HNa , CO_3Na^2 , je mesure son χ et son pH. Ces deux valeurs déterminent sur le réseau un point $\underline{P}$, qui donne $\underline{c}$ (si $\underline{P}$ est sur une des courbes $\underline{c}$ est immédiat ; si $\underline{P}$ est entre deux courbes, on interpole pour avoir sa valeur). Le graphique page 72 bis, pour le pH mesuré, donne $\frac{\underline{E}}{a}$. D'où l'on tire $\underline{a}$ connaissant $\underline{E}$.

J'ai appliqué ce procédé de dosage à de nombreux mélanges CO_3^{HNa} , $\text{CO}_3^{\text{Na}^2}$. Les résultats sont excellents. Pour l'un d'entre eux comprenant 4 g, 2 de CO_3^{HNa} et 2 g, de $\text{CO}_3^{\text{Na}^2}$ au litre, on trouve 4 g, 15 et 1 g, 96. Cette étude de l'équilibre des ions dans les solutions de CO_3^{HNa} ne m'a pas conduit à changer le paramètre de $(\text{CO}_3^{\text{H}})^{-}$ calculé précédemment, mais la question valait d'être posée et son étude m'a permis de mettre au point une méthode rapide et précise de dosage "physique" des mélanges CO_3^{HNa} , $\text{CO}_3^{\text{Na}^2}$.

Réseau de courbes

χ en fonction du βH pour c variant de 10 à 100



	μH	H	$\frac{K_2}{H}$	$1 + \frac{2K_2}{H}$	Λ_1	Λ_2	$2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$
C=10	8,33	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	74,25	83,85	2,23
	8,69	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	5,11
	9	10^{-9}	$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	10,48
	9,1	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	13,08
	9,5	$0,318 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	32,87
	9,9	$0,125 \cdot 10^{-9}$	$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	83,85
	10	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	104,81
	10^2	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	165,18
	11	10^{-11}	6,25	13,5	"	"	1048,12
	$11,5$	$3,18 \cdot 10^{-11}$	19,6	40,2	"	"	3286,92
	12	10^{-12}	62,5	126	"	"	10481,25
C=20	8,33	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	72,30	82,6	2,20
	8,69	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	5,038
	9	10^{-9}	$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	10,325
	9,1	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	12,885
	9,5	$0,318 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	32,379
	9,9	$0,125 \cdot 10^{-9}$	$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	82,60
	10	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	103,25
	10^2	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	162,72
	11	10^{-11}	6,25	13,50	"	"	1032,50
	$11,5$	$3,18 \cdot 10^{-11}$	19,6	40,2	"	"	3237,92
	12	10^{-12}	62,5	126	"	"	10481,25

$\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$	$\frac{\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + \frac{2K_2}{H}}$	$\frac{10^{-12}}{H}$	$\Lambda_{(OH)}$	$\Lambda_{(OH)} - \Lambda_2$	$\frac{B}{(\Lambda_{(OH)} - \Lambda_2) \times \frac{10^{-12}}{H}}$	$\frac{C}{10} \frac{\Lambda + B}{X}$
76,48	74,54	$0,212 \cdot 10^{-3}$	211,5	127,65	0,027	74,56
79,36	74,79	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,062	74,85
84,73	75,31	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,127	75,43
87,33	75,54	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,159	75,70
107,12	76,95	$3,144 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,401	77,35
158,10	79,05	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,021	80,07
179,06	79,58	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,276	80,85
239,43	80,61	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	2,009	82,62
1.122,37	83,13	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,76	95,89
3.361,17	83,61	$314,46 \cdot 10^{-3}$	"	"	40,14	123,75
10.555,50	83,77	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	127,65	211,42
74,50	72,61	$0,212 \cdot 10^{-3}$	208,5	125,9	0,0267	145,24
77,34	72,89	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,0614	145,84
82,62	73,44	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,126	147,00
85,18	73,68	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,157	147,52
104,68	75,20	$3,14 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,395	150,79
154,90	77,45	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,007	153,89
175,55	78,02	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,259	157,30
235,02	79,13	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,98	159,24
1.104,80	81,83	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,59	176,25
3.310,22	82,34	$314,46 \cdot 10^{-3}$	"	"	39,59	204,27
10.397,30	82,52	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	125,90	280,94



	μH	H	$\frac{K_2}{H}$	$1 + \frac{2K_2}{H}$	Λ_1	Λ_2	$2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$
C = 25	8,33	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	70,94	81,70	2,16
	8,69	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,95
	9	10^{-9}	$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	10,16
	9,1	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	12,68
	9,5	$0,318 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	31,87
	9,9	$0,125 \cdot 10^{-9}$	$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	81,30
	10	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	101,62
	10,2	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	160,16
	11	10^{-11}	6,25	13,5	"	"	1016,25
	11,5	$3,18 \cdot 10^{-11}$	19,6	40,2	"	"	3186,96
	12	10^{-12}	62,5	126	"	"	10162,50
C = 40	8,3	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	68,4	77,7	2,06
	8,69	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,74
	9	10^{-9}	$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	9,71
	9,1	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	12,12
	9,5	$0,318 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	30,46
	9,9	$0,125 \cdot 10^{-9}$	$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	77,70
	10	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	97,12
	10,2	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	153,07
	11	10^{-11}	6,25	13,5	"	"	971,25
	11,5	$3,18 \cdot 10^{-11}$	19,6	40,2	"	"	3045,84
	12	10^{-12}	62,5	126	"	"	9712,50

$\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$	$\frac{\Lambda}{\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}}$	$\frac{10^{-12}}{H}$	$\Lambda_{(B_H)}$	$\Lambda_{(O_H)} - \Lambda_2$	$\frac{B}{(\Lambda_{(O_H)} - \Lambda_2) \frac{10^{-12}}{H}}$	$\frac{C}{10} \frac{\Lambda + B}{X}$
73,10	71,24	$0,212 \cdot 10^{-3}$	206, ⁵	125, ²	0,026	178,12
75,89	71,52	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,061	178,86
81,10	72,08	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,125	180,32
83,62	72,33	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,156	180,98
102,81	73,85	$3,144 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,393	185,01
152,24	76,12	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,001	191,30
172,56	76,69	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,252	192,97
231,10	77,81	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,970	196,49
1.087,19	80,53	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,52	213,84
3.257,90	81,04	$314,46 \cdot 10^{-3}$	"	"	39,37	241,97
10.233,44	81,21	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	125,2	328,22
70,46	68,67	$0,212 \cdot 10^{-3}$	203	125, ³	0,026	274,70
73,14	68,93	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,061	274,78
78,11	69,43	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,125	277,84
80,52	69,65	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,156	278,75
98,86	71,02	$3,144 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,394	284,47
146,10	73,05	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,002	293,20
165,52	73,56	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,253	295,49
221,47	74,56	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,972	300,21
1.039,65	77,01	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,53	320,57
3.114,24	77,46	$314,46 \cdot 10^{-3}$	"	"	39,40	349,24
9.780,90	77,62	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	125,3	435,78



	μH	H	$\frac{K_2}{H}$	$1 + \frac{2K_2}{H}$	Λ_1	Λ_2	$2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$
C = 2.5	8,33	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	70,94	81,70	2,16
	8,69	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,95
	9	10^{-9}	$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	10,16
	9,1	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	12,68
	9,5	$0,318 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	31,87
	9,9	$0,125 \cdot 10^{-9}$	$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	81,30
	10	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	101,62
	$10,^2$	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	160,16
	11	10^{-11}	6,25	13,5	"	"	1016,25
	$11,^5$	$3,18 \cdot 10^{-11}$	19,6	40,2	"	"	3186,96
	12	10^{-12}	62,5	126	"	"	10162,50
C = 40	8,3	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	68,4	77,7	2,06
	8,69	$2,05 \cdot 10^{-9}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,74
	9	10^{-9}	$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	9,71
	9,1	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	12,12
	9,5	$0,318 \cdot 10^{-9}$	$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	30,46
	9,9	$0,125 \cdot 10^{-9}$	$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	77,70
	10	$0,1 \cdot 10^{-9}$	$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	97,12
	$10,^2$	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	153,07
	11	10^{-11}	6,25	13,5	"	"	971,25
	$11,^5$	$3,18 \cdot 10^{-11}$	19,6	40,2	"	"	3045,84
	12	10^{-12}	62,5	126	"	"	10162,50

$\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$	$\frac{\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + \frac{2K_2}{H}}$	$\frac{10^{-12}}{H}$	$\Lambda_{(H)}$	$\Lambda_{(H)} - \Lambda_2$	$\frac{B}{(\Lambda_{(H)} - \Lambda_2) \frac{10^{-12}}{H}}$	$\frac{C}{10} \frac{\Lambda + B}{X}$
73,10	71,24	$0,212 \cdot 10^{-3}$	206, ⁵	125, ²	0,026	178,12
75,89	71,52	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,061	178,86
81,10	72,08	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,125	180,32
83,62	72,33	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,156	180,98
102,81	73,85	$3,144 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,393	185,01
152,24	76,12	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,001	191,30
172,56	76,69	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,252	192,97
231,10	77,81	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,970	196,49
1.087,19	80,53	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,52	213,84
3.257,90	81,04	$314,46 \cdot 10^{-3}$	"	"	39,37	241,97
10.233,44	81,21	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	125,2	328,22
70,46	68,67	$0,212 \cdot 10^{-3}$	203	125, ³	0,026	274,70
73,14	68,93	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,061	274,78
78,11	69,43	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,125	277,84
80,52	69,65	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,156	278,75
98,86	71,02	$3,144 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,394	284,47
146,10	73,05	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,002	293,20
165,52	73,56	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,253	295,49
221,47	74,56	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,972	300,21
1.039,65	77,01	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,53	320,57
3.114,24	77,46	$314,46 \cdot 10^{-3}$	"	"	39,40	349,24
9.780,90	77,62	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	125,3	435,78



	μH	H	$\frac{K_2}{H}$	$1 + \frac{2K_2}{H}$	Λ_1	Λ_2	$2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$
c = 50	8,33		$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	67,4	75,4	2,00
	8,69		$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,60
	9		$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	9,42
	9,1		$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	11,76
	9,5		$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	29,55
	9,9		$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	75,40
	10		$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	94,25
	10^2		$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	148,53
	11		6,25	13,50	"	"	942,5
	$11,5$		19,6	40,2	"	"	2955,68
	12		62,5	126	"	"	9.425,00
c = 60	8,33		$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	66,75	73,4	1,95
	8,69		$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,47
	9		$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	9,17
	9,1		$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	11,45
	9,5		$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	28,77
	9,9		$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	73,40
	10		$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	91,75
	10^2		$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	144,59
	11		6,25	13,5	"	"	917,50
	$11,5$		19,6	40,2	"	"	2.877,28
	12		62,5	126	"	"	9.175,00

$\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$	$\frac{\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}}{1 + 2\frac{K_2}{H}}$	$\frac{10^{-12}}{H}$	$\Lambda_{(OH)}$	$\Lambda_{(OH)} - \Lambda_2$	$\frac{B}{(\Lambda_{(OH)} - \Lambda_2) \frac{10^{-12}}{H}}$	$\frac{C}{10} \frac{\Lambda + B}{X}$
69,4	67,64	$0,212 \cdot 10^{-3}$	200,6	125,2	0,026	338,22
72,00	67,86	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,061	339,36
76,82	68,28	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,125	341,52
79,16	68,47	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,156	342,50
96,95	69,64	$3,144 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,393	348,59
142,80	71,40	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,001	358,00
161,65	71,84	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,252	360,45
215,93	72,70	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,970	365,47
1009,90	74,80	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,52	386,52
3.023,08	75,20	$314 \cdot 10^{-3}$	"	"	39,37	415,37
9.492,40	75,33	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	125,2	501,85
68,70	66,95	$0,212 \cdot 10^{-3}$	199	125,6	0,026	401,72
71,22	67,12	$0,488 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,061	402,78
75,92	67,48	$1 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,125	405,00
78,20	67,64	$1,25 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,157	406,00
95,52	68,62	$3,144 \cdot 10^{-3}$	"	"	0,394	412,11
140,75	70,07	$8 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,004	421,42
158,50	70,44	$10 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,256	423,90
211,34	71,15	$15,74 \cdot 10^{-3}$	"	"	1,976	428,87
984,25	72,90	$100 \cdot 10^{-3}$	"	"	12,56	450,00
2.944,03	73,23	$314 \cdot 10^{-3}$	"	"	39,43	478,81
9.241,75	73,34	$1.000 \cdot 10^{-3}$	"	"	125,6	565,64

	μH	H	$\frac{K_2}{H}$	$1 + \frac{2K_2}{H}$	Λ_1	Λ_2	$2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$
C=80	8,33		$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	65,32	70,6	1,88
	8,69		$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,30
	9		$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	8,82
	9,1		$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	11,01
	9,5		$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	27,67
	9,9		$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	70,60
	10		$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	88,25
	$10,^2$		$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	139,08
	11		6,25	13,50	"	"	882,50
	11,5		19,6	40,2	"	"	2.767,52
	12		62,5	126	"	"	8.825,00
C=100	8,33		$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,026	64,65	69,4	1,84
	8,69		$3,05 \cdot 10^{-2}$	1,061	"	"	4,23
	9		$6,25 \cdot 10^{-2}$	1,125	"	"	8,67
	9,1		$7,8 \cdot 10^{-2}$	1,156	"	"	10,82
	9,5		$19,6 \cdot 10^{-2}$	1,392	"	"	27,20
	9,9		$50 \cdot 10^{-2}$	2	"	"	69,40
	10		$62,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	"	"	86,75
	$10,^2$		$98,5 \cdot 10^{-2}$	2,97	"	"	136,71
	11		6,25	13,50	"	"	867,50
	11,5		19,6	40,2	"	"	2.720,48
	12		62,5	126	"	"	8.675,00

$\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$	$\Lambda_1 + 2\Lambda_2 \frac{K_2}{H}$ $\frac{1 + 2K_2}{H}$	$\frac{10^{-12}}{H}$	$\Lambda_{(OH)}$	$\Lambda_{(OH)} - \Lambda_2$	B $(\Lambda_{(OH)} - \Lambda_2) \frac{10^{-12}}{H}$	$\frac{CA}{10} + B$ X
67,20	65,49	0,212 · 10 ⁻³	196	125,4	0,026	523,94
69,62	65,61	0,488 · 10 ⁻³	"	"	0,061	524,94
74,14	65,90	1 · 10 ⁻³	"	"	0,125	527,32
76,33	66,02	1,250 · 10 ⁻³	"	"	0,156	528,31
92,99	66,80	3,144 · 10 ⁻³	"	"	0,394	534,79
135,92	67,96	8 · 10 ⁻³	"	"	1,003	544,68
153,57	68,25	10 · 10 ⁻³	"	"	1,254	547,25
204,40	68,82	15,74 · 10 ⁻³	"	"	1,973	552,53
947,82	70,20	100 · 10 ⁻³	"	"	12,54	574,14
2.832,84	70,46	314 · 10 ⁻³	"	"	39,37	603,05
8.890,32	70,55	1.000 · 10 ⁻³	"	"	125,40	689,80
66,49	64,80	0,212 · 10 ⁻³	195	125,6	0,026	648,02
68,88	64,91	0,488 · 10 ⁻³	"	"	0,061	649,16
73,32	65,17	1 · 10 ⁻³	"	"	0,125	651,82
75,47	65,28	1,250 · 10 ⁻³	"	"	0,157	652,95
91,85	65,98	3,144 · 10 ⁻³	"	"	0,394	660,19
134,05	67,02	8 · 10 ⁻³	"	"	1,004	671,20
151,40	67,28	10 · 10 ⁻³	"	"	1,256	674,05
201,36	67,79	15,74 · 10 ⁻³	"	"	1,976	679,87
932,15	69,04	100 · 10 ⁻³	"	"	12,56	702,96
2.785,13	69,28	314 · 10 ⁻³	"	"	39,43	732,23
8.739,65	69,36	100 · 10 ⁻³	"	"	125,6	819,20

CHAPITRE V

=====

ETUDE de la CONDUCTIVITÉ de QUELQUES MÉLANGES COMPORTANT L'ION CALCIUM

Introduction -

C'est l'étude des eaux sulfatées calciques - type Vittel - et des rapports qui pouvaient exister entre la composition de ces eaux (telle qu'elle était fournie par les analyses) et leur conductivité, qui m'ont amené à considérer ce problème.

Quels étaient donc les ions qui existaient dans des eaux de ce type ? Voici, à titre indicatif, les résultats de deux analyses :

a = concentration en mgr/litre

e = concentration en milliéquivalents/litre

ions	a	e
K	3	0,077
Na	5	0,174
1/2 Ca	225	11,25
1/2 Mg	38	3,16
1/2 SO ⁴	376	7,85
Cl	31	0,875
CO ³ H	397	6,50

ions	a	e
K	1	0,025
Na	2,5	0,113
1/2 Ca	124	6,20
1/2 Mg	36	3
1/2 SO ⁴	112	2,34
Cl	3	0,084
CO ³ H	408	6,7

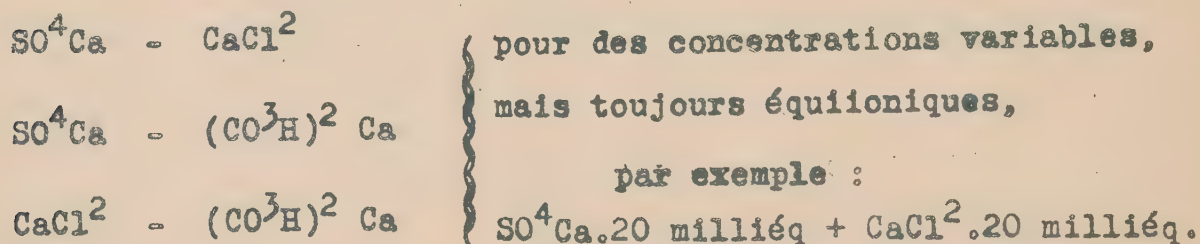
VITTEL - Grande Source (40)

VITTEL - Source Impériale (40)

On voit donc que ces eaux sont sulfatées, bicarbonatées, calciques, magnésiennes et légèrement chlorurées.

Dans tout ce qui suit, j'ai adopté une méthode analytique et procédé de la manière suivante.

1/- J'ai préparé des solutions titrées de SO^4Ca , $(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Ca}$, CaCl^2 et mesuré la conductivité des mélanges binaires ci-dessous :



Je me suis demandé, en même temps, si la conductivité de tels mélanges pouvait être calculée de façon simple à partir de celle des solutions mères, c'est-à-dire en d'autres termes, si le système de paramètres défini au chapitre I était applicable.

2/- J'ai constaté qu'il en était bien ainsi et que dans de tels mélanges binaires, les paramètres pouvaient être utilisés.

J'ai fixé, ensuite, avec précision les méthodes de détermination et de calcul du paramètre.

Grâce à ces mélanges binaires et à des mélanges plus complexes comprenant quatre sels (examinés en détail plus loin), j'ai montré que le paramètre du Ca était fonction de variables précises telles :



J'ai précisé la méthode de détermination du paramètre dans les cas complexes.

3/- Les paramètres étant déterminés, j'ai réalisé des mélanges variés et compliqués, dont j'ai déterminé la conductivité, et comparé la conductivité calculée à la conductivité expérimentale. Je dois dire, dès l'abord, que l'accord entre les deux chiffres s'est toujours révélé bon.

4/- Enfin, j'ai appliqué la méthode de calcul à la vérification de quelques analyses d' Eaux Minérales.

Une étude en tous points comparable a été réalisée pour les sels de magnésium (voir plus loin).

Détermination du paramètre de l'ion Ca -

Pour la détermination du paramètre de l'ion Ca, je me suis rendu compte immédiatement que la règle d'additivité, telle que je l'ai définie au chapitre I, ne s'appliquait pas au cas du SO_4^4Ca seul.

En effet, pour une concentration de 10 milliéquivalents par exemple :

$$\Lambda_{\frac{1}{2}\text{SO}_4\text{Na}^2} = 96,8 \quad (37) \quad \text{puisque le paramètre Na} \equiv 0$$

$$\Lambda_{\frac{1}{2}\text{SO}_4} = 96,8$$

$$\text{Or} \quad \Lambda_{\text{Ca}} = \Lambda_{\frac{1}{2}\text{CaCl}_2} - \Lambda_{\text{NaCl}} = 103,5 - 102 = 1,5$$

Donc, si la règle d'additivité s'appliquait, on devait avoir :

$$\chi = \frac{96,8 \times 10 + 1,5 \times 10}{10} = \boxed{98,3}$$

Or la conductivité réelle d'une solution de SO^4Ca de concentration $c = 10$ milliéquivalents (donnée par le recueil des constantes, et en accord avec mes propres déterminations) est :

$$\chi = 10^5 \lambda_{\text{SO}^4\text{Ca}} (10 \text{ milliég.}) = 76,92$$

Il y a donc lieu de déduire un paramètre du Ca, pour le cas des solutions de SO^4Ca .

Ce paramètre (toujours pour une concentration $c = 10$ milliég./litre) est donné par :

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \Lambda_{\text{SO}^4\text{Ca}} - \Lambda_{\text{SO}^4\text{Na}^2} = 76,92 - 96,8 = \boxed{-19,88}$$

Ainsi, il existerait :

1/- un paramètre, lorsqu'on se trouve en milieu chloruré $\Lambda_{1\text{Ca}} = +1,5$

2/- un paramètre différent, lorsqu'on se trouve en milieu sulfaté $\Lambda_{2\text{Ca}} = -19,88$

Il venait donc tout naturellement à l'esprit de résoudre le cas pour des mélanges dans lesquels se trouvaient les ions $\text{SO}^4 + \text{Cl}$, c'est-à-dire des mélanges de $\text{SO}^4\text{Ca} + \text{CaCl}^2$.

Etude des mélanges $\text{SO}_4^{4-}\text{Ca} + \text{CaCl}_2$

Soient :

c_{SO_4} , c_{Cl} , c_{Ca} , les concentrations respectives en ions SO_4^{4-} , Cl^- , Ca^{++} , exprimées en milli-équivalents par litre ;
 Λ_{SO_4} , Λ_{Cl} , les paramètres de SO_4^{4-} (déduit de $\text{SO}_4^{4-}\text{Na}^2$), de Cl (déduit de NaCl) ;
 Λ_{Ca} , le paramètre du Ca dans le mélange considéré ;

$$\text{et } \frac{c_{\text{SO}_4}}{c_{\text{SO}_4} + c_{\text{Cl}}} = x.$$

J'ai alors émis l'hypothèse suivante : le paramètre du Ca dans le mélange serait une fonction linéaire de x , ce qui revenait à dire que les trois paramètres considérés, définis précédemment, Λ_{SO_4} , Λ_{Cl} , Λ_{Ca} , jouissaient de la propriété d'additivité.

Dans ces conditions, on pouvait écrire :

$$\lambda \cdot 10^5 = \frac{c_{\text{SO}_4} \Lambda_{\text{SO}_4} + c_{\text{Cl}} \Lambda_{\text{Cl}} + c_{\text{Ca}} \Lambda_{\text{Ca}}}{10}$$

avec c = concentration totale en milliékq/litre (puisque

Ca est le seul cation du mélange, $c = c_{\text{Ca}}$) ;

λ = conductivité du mélange en ohms/cm.

d'où

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{10^5 \lambda - \Lambda_{\text{SO}_4} c_{\text{SO}_4} - \Lambda_{\text{Cl}} c_{\text{Cl}}}{c}$$

C'est ce que je me suis appliqué à vérifier expérimentalement. Un simple examen du graphique I (ci-contre p. 108 bis), où l'on a porté en abscisses x , et en ordonnées Λ_{Ca} , montre qu'il en est bien ainsi ; il existe une relation linéaire

entre $\underline{x}$ et Λ_{Ca} , c'est-à-dire que l'additivité entre les deux paramètres extrêmes, Λ_{SO^4} et Λ_{Cl} , est bien respectée.

a)- Mélanges dans lesquels $c = 10$ milliég/litre -

pour $c = 10$ milliég/litre, $\Lambda_{SO^4} = 96,8$ $\Lambda_{Cl} = 102$

$$\Lambda_{Ca} = 10^5 \lambda - 9,68 c_{SO^4} - 10,2 c_{Cl}$$

Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau suivant :

SO^4Ca 10mil.ég. vol.en cc	$CaCl^2$ 10mil.ég. vol.en cc	$\lambda \cdot 10^5$	$9,68 c_{SO^4}$ + $10,2 c_{Cl}$	Λ_{Ca}	$x =$ $\frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}}$
100	0	76,92	96,8	-19,88	1
80	20	81,48	97,84	-16,36	0,8
60	40	86,41	98,88	-12,47	0,6
40	60	91,75	99,92	-8,17	0,4
20	80	97,42	100,96	-3,54	0,2
0	100	103,50	102	+1,5	0

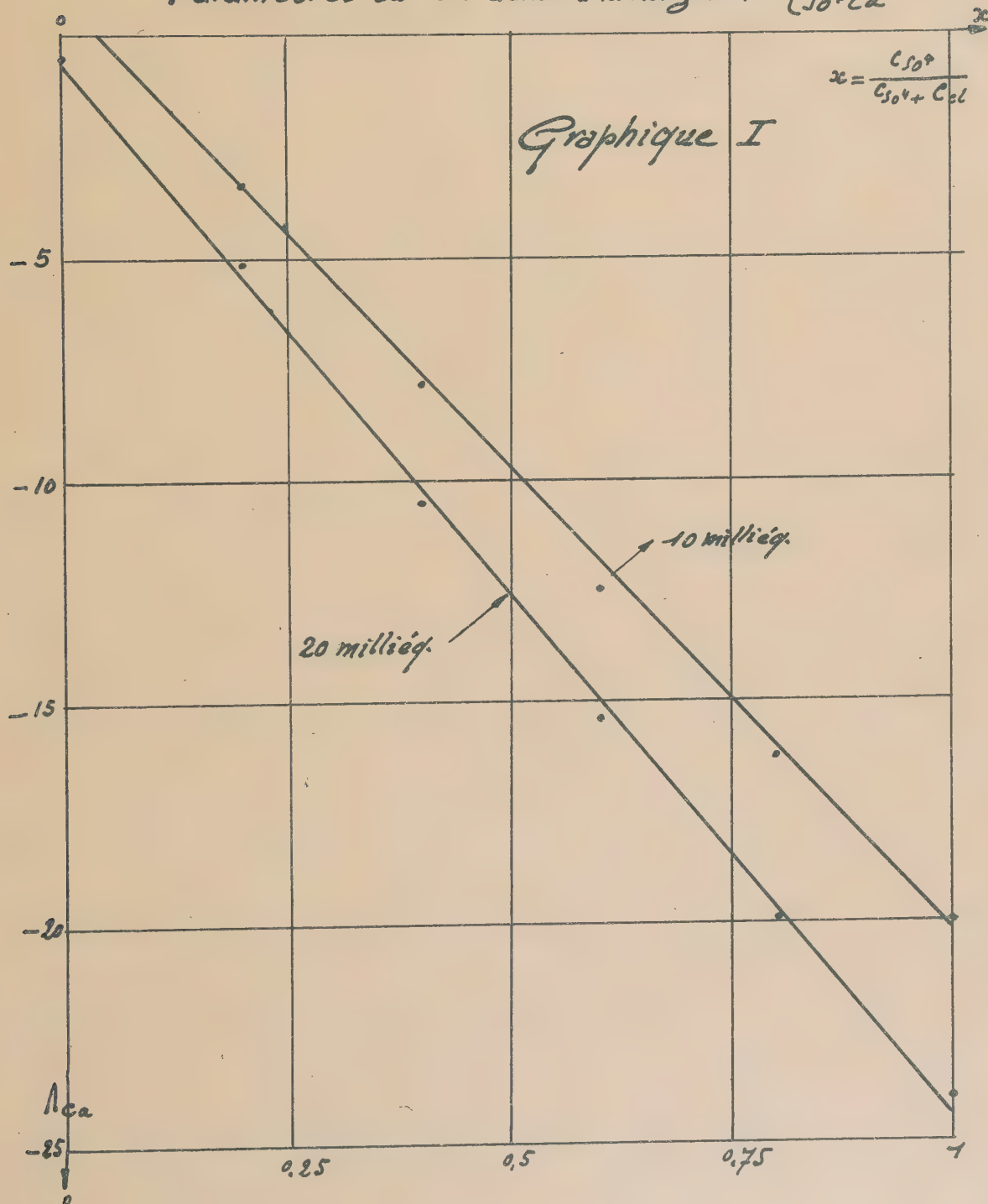
b)- Mélanges dans lesquels $c = 20$ milliég/litre -

Dans ce cas, on peut écrire : $\Lambda_{SO^4} = 92$ $\Lambda_{Cl} = 99,7$
(37)

$$\Lambda_{Ca} = \frac{10^5 \lambda - 9,2 c_{SO^4} - 9,97 c_{Cl}}{2}$$

SO^4Ca 20mil.ég. vol.en cc	$CaCl^2$ 20mil.ég. vol.en cc	$\lambda \cdot 10^5$	$9,2/2 c_{SO^4}$ + $9,97/2 c_{Cl}$	$\frac{\lambda \cdot 10^5}{2}$	$x =$ $\frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}}$	Λ_{Ca}
100	0	136	92	68	1	-24
80	20	147,3	93,54	73,65	0,8	-19,89
60	40	159,2	95,08	79,6	0,6	-15,48
40	60	172,1	96,62	86,05	0,4	-10,57
20	80	185,9	98,16	92,95	0,2	-5,21
0	100	200	99,7	100	0	0,3

Paramètres du Ca dans les mélanges de $\begin{cases} \text{CaCl}_2 \\ \text{NaCl} \end{cases}$



Ici encore, le graphique I montre que Λ_{Ca} est une fonction linéaire de :

$$\frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}}$$

En conclusion, on peut maintenant avancer que, pour un mélange de SO^4Ca et $CaCl^2$ (à des concentrations c de l'ordre de 20 milliéquivalents/litre), la formule suivante, donnant le paramètre du Ca, est vérifiée :

$$\Lambda = \frac{\Lambda_1 c_{Cl} + \Lambda_2 c_{SO^4}}{c_{Cl} + c_{SO^4}}$$

avec Λ_1 = paramètre du Ca pour $CaCl^2$

Λ_2 = paramètre du Ca pour SO^4Ca

Λ = paramètre du Ca pour le mélange considéré.

D'après le graphique I, on peut interpoler et obtenir Λ_1 et Λ_2 pour des concentrations c voisines. Le tableau ci-dessous en fait foi.

conc. totale m/l.	5	10	15	20	25
Λ_1	4	1,5	0,8	0,3	0,3
Λ_2	- 15	-19,9	-22,5	-24	-25

Etude des mélanges $SO^4Ca - (CO^3H)^2Ca$

J'ai procédé exactement de la même façon pour l'étude des mélanges $SO^4Ca - (CO^3H)^2Ca$ que pour les mélanges $SO^4Ca - CaCl^2$. Mais, au préalable, quelques remarques sur la préparation des solutions titrées de $(CO^3H)^2Ca$ s'imposent.

Le $(CO^3H)^2Ca$ s'obtient facilement de la façon suivante. On prend de l'eau de chaux (environ un litre), et

l'on fait barboter CO_2 dans cette eau de chaux pendant 24 heures environ. Dès les premiers instants de barbotage, la solution, qui était limpide, se trouble, par formation de CO_3Ca . Le précipité se redissout peu à peu, et lorsqu'il a disparu complètement, on est sûr que tout le CO_3Ca est passé à l'état de $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$.

Pour titrer de telles solutions, on peut employer deux méthodes :

- 1/- Soit titrer l'eau de chaux de laquelle on est parti, par acidimétrie, le titre de l'eau de chaux en milliék./litre donnant directement le titre du $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$.
- 2/- Soit, sur le $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$, doser le Ca par la méthode classique : précipitation à l'oxalate d'ammonium, suivie d'une manganimétrie.

Les solutions de $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$ obtenues sont parfaitement stables. Le seul inconvénient du $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$ est sa solubilité relativement faible, qui est de l'ordre de celle du SO_4Ca . Pratiquement, je n'ai jamais pu obtenir des solutions de titre plus élevé que 30 milliéquivalents.

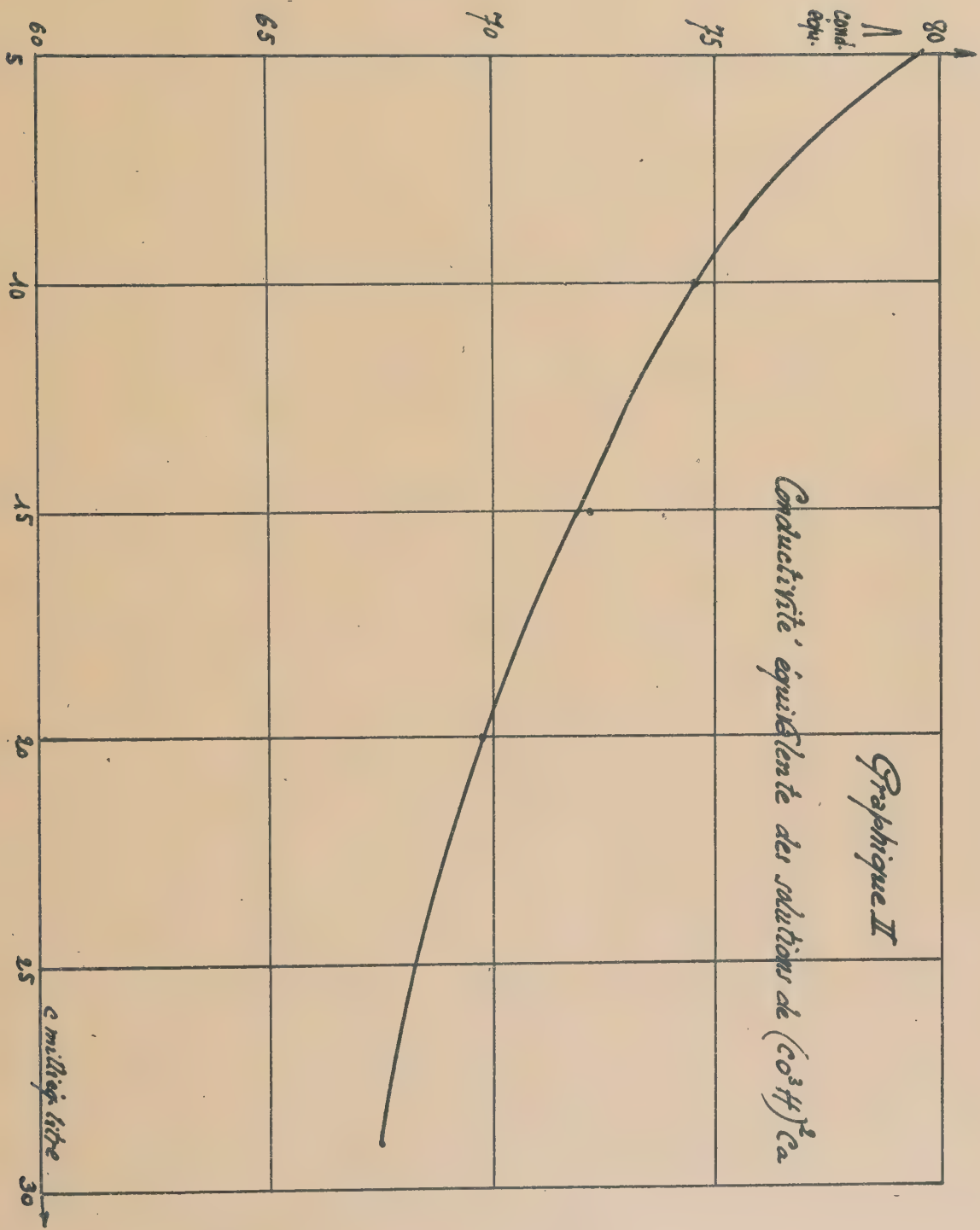
Mon premier soin a été de mesurer la conductivité du $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$ à des concentrations variables.

c	5	10	15	20	25
Λ	79,7	74,49	72	69,75	67,6

ci-contre
cf. graphique II

c = concentration en $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$, exprimée en milliék./litre
 Λ = conductivité équivalente.

Pour la commodité des calculs qui vont suivre, voici les conductivités équivalentes du SO_4Ca , pour les concentrations



qui m'intéressent, avec :

c = concentration en SO^4Ca , exprimée en millieq./litre

Λ = conductivité équivalente.

c	5	10	15	20
Λ	85,5	77,5	71,7	68

Si l'on admet la même hypothèse que pour l'étude des mélanges $\text{SO}^4\text{Ca} - \text{CaCl}^2$, et si l'on reprend les notations semblables, on peut écrire :

$$10^5 \lambda = \frac{c_{\text{CO}^3\text{H}} \Lambda_{\text{CO}^3\text{H}} + c_{\text{SO}^4} \Lambda_{\text{SO}^4} + c_{\text{Ca}} \Lambda_{\text{Ca}}}{10}$$

avec c = concentration totale en millieq./litre ($c = c_{\text{Ca}}$)

λ = conductivité du mélange en ohms/cm.

et

$$x = \frac{c_{\text{SO}^4}}{c_{\text{SO}^4} + c_{\text{CO}^3\text{H}}}$$

d'où

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{10^5 \lambda - c_{\text{CO}^3\text{H}} \Lambda_{\text{CO}^3\text{H}} - c_{\text{SO}^4} \Lambda_{\text{SO}^4}}{c}$$

a) - Mélanges pour lesquels $c = 20$ millieq./litre -

SO^4Ca 20mil.éq. vol.en cc	$(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Ca}$ 20mil.éq. vol.en cc	$\lambda \cdot 10^5$	$\frac{1}{2} \lambda \cdot 10^5$	$\frac{c_{\text{CO}^3\text{H}} \cdot \frac{1}{2} \lambda}{c_{\text{SO}^4} \cdot \frac{1}{2} \lambda}$	Λ_{Ca}	x
100	0	136	68,00	92	- 24	1
80	20	135,9	67,95	88,12	-20,17	0,8
60	40	136,1	68,05	84,24	-16,19	0,6
40	60	136,9	68,45	80,36	-11,91	0,4
20	80	138,1	69,05	76,48	- 7,43	0,2
0	100	139,49	69,75	72,6	- 2,85	0

Dans ce cas,

$$\left\{ \begin{array}{l} \Lambda_{\text{CO}_3\text{H}} = 72,6 \\ \Lambda_{\text{SO}_4} = 92 \\ \text{Ca} = 20 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(conductivité éq. d'une solution} \\ \text{de CO}_3\text{HNa, avec une concentration} \\ \text{de 20 milliég./litre - d'après} \\ \text{la convention du chapitre I).} \end{array}$$

La formule générale devenant :

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{10^5 \lambda - c_{\text{CO}_3\text{H}} \times 7,26 - c_{\text{SO}_4} \times 9,2}{2}$$

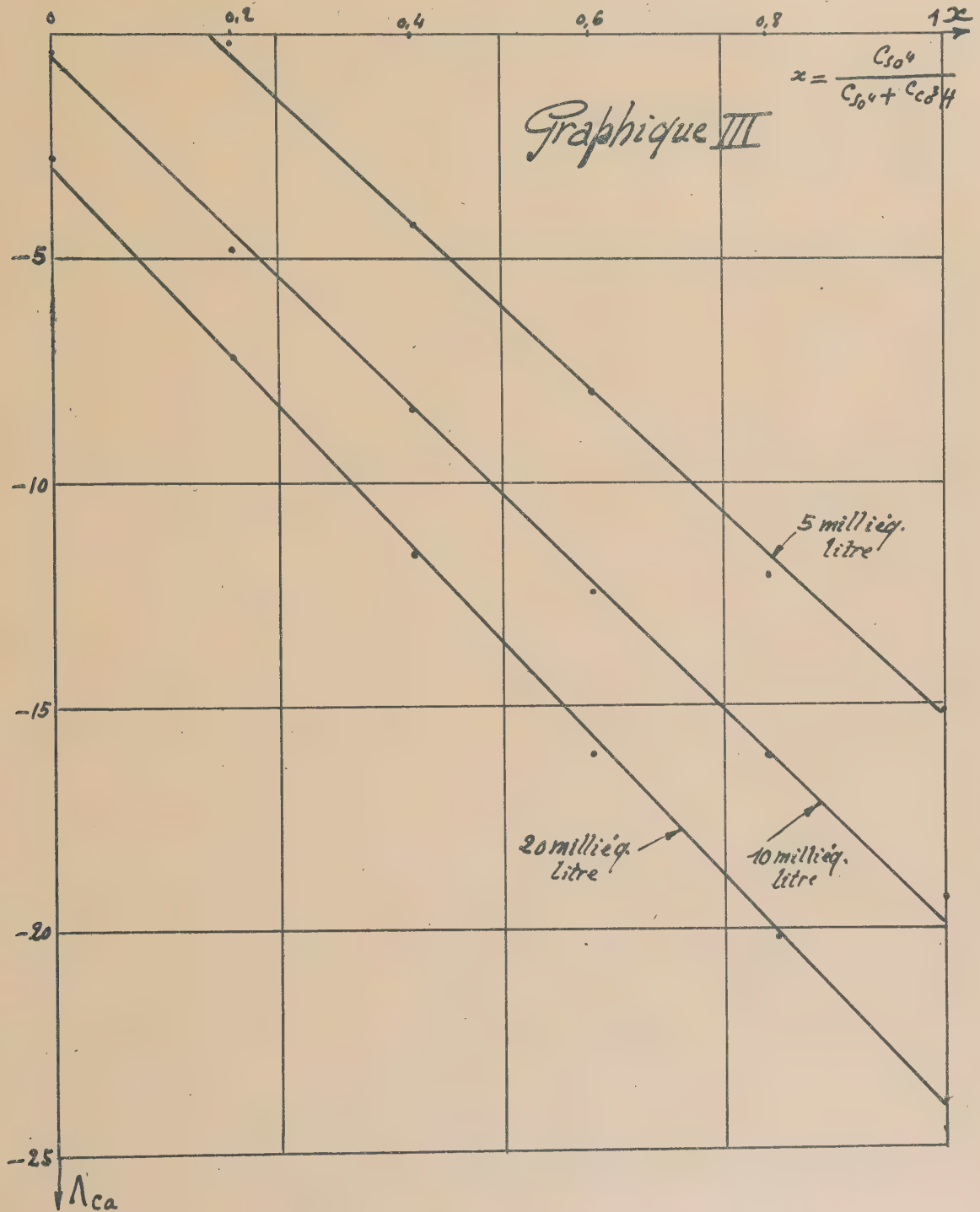
b)- Mélanges pour lesquels c = 10 milliég./litre -

Ici, l'on a :

$$\Lambda_{\text{CO}_3\text{H}} = 74,6 \quad \Lambda_{\text{SO}_4} = 96,8$$

SO_4Ca 10mil.ég. vol.en cc	$(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ 10mil.ég. vol.en cc	$\lambda \cdot 10^5$	$c_{\text{CO}_3\text{H}} \times 7,46$ + $c_{\text{SO}_4} \times 96,8$	x	Λ_{Ca}
100	0	77,5	96,8	1	= 19,3
80	20	76,20	92,36	0,8	= 16,16
60	40	75,22	87,92	0,6	= 12,70
40	60	75,18	83,48	0,4	= 8,50
20	80	74,25	79,04	0,2	= 4,84
0	100	74,49	74,6	0	= 0,23

Paramètre du Ca dans les mélanges $\begin{cases} (CO_3H)_2Ca \\ SO_4Ca \end{cases}$



c) - Mélanges pour lesquels c = 5 milliég./litre -

SO^4Ca 5 mil.ég. vol.en cc	$(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Ca}$ 5 mil.ég. vol.en cc	$\lambda.10^5$	$2\lambda.10^5$	$\frac{c_{\text{CO}^3\text{H}} \times 7,59}{c_{\text{SO}^4} \times 10,6}$	x	Λ_{Ca}
100	0	42,70	85,40	100,6	1	- 15,2
80	20	41,80	83,60	95,66	0,8	- 12,06
60	40	41,40	82,80	90,72	0,6	- 7,92
40	60	40,80	81,60	85,78	0,4	- 4,18
20	80	40,30	80,60	80,44	0,2	+ 0,24
0	100	39,85	79,7	75,9	0	+ 3,8

Les trois droites figurées sur le graphique III (p. 112 b.) et qui rendent compte des trois tableaux ci-dessus, montrent bien qu'il existe une relation linéaire entre $\underline{x} = \frac{c_{\text{SO}^4}}{c_{\text{SO}^4} + c_{\text{Cl}}}$ et Λ_{Ca} .

Remarque sur la conductivité des mélanges $\text{SO}^4\text{Ca} - (\text{CO}^3\text{H})^2\text{Ca} -$

Si on désigne toujours par Λ les paramètres, et si l'on appelle :

$\Lambda_{\text{CO}^3\text{H}}$ = paramètre de $(\text{CO}^3\text{H})^-$, obtenu à partir de la conductivité de CO^3HNa ;
 Λ_{SO^4} = paramètre de SO^{4--} , obtenu à partir de la conductivité de SO^4Na^2 ;
 $\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}^3\text{H}}$ = paramètre obtenu par dégagement entre la conductivité de $(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Ca}$ et celle de CO^3HNa ;
 $\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{SO}^4}$ = paramètre obtenu par dégagement entre la conductivité de SO^4Ca et celle de SO^4Na^2 .

On sait que :

$$a) \quad \Lambda_{\text{CO}_3\text{H}} < \Lambda_{\text{SO}_4}$$

mais il est facile de se rendre compte que :

$$b) \quad \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}} > \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{SO}_4}$$

Donc, en remplaçant progressivement, comme je l'ai fait dans tous les mélanges précédents, CO_3H^- par SO_4^{--} , deux variations opposées ont lieu.

En conséquence :

1/- Pour certaines concentrations, l'effet a) l'emporte et Λ diminue lorsque l'on remplace SO_4^{--} par CO_3H^-

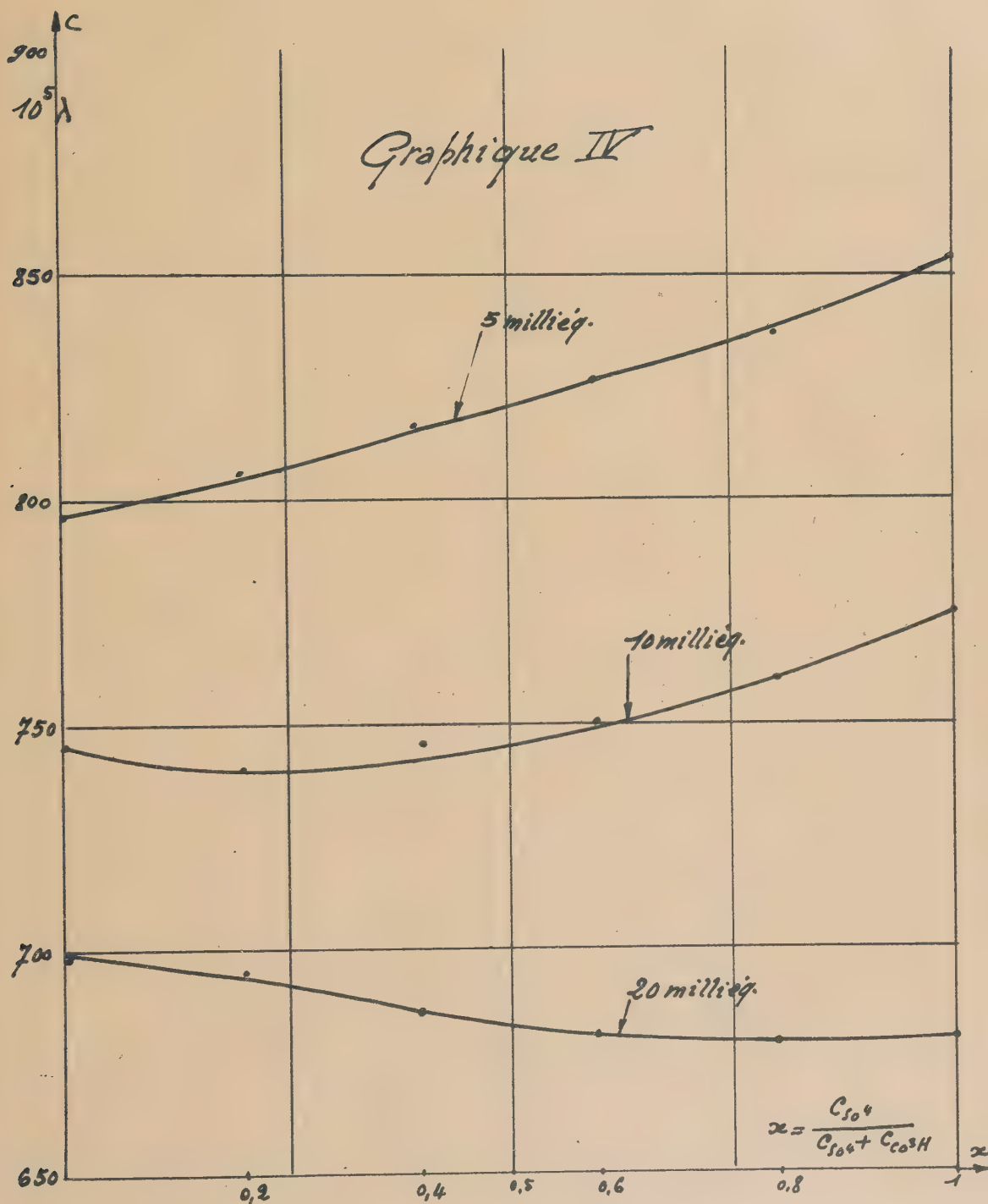
2/- Pour certaines concentrations, l'effet b) l'emporte et Λ augmente.

3/- Les deux effets peuvent l'emporter à tour de rôle et Λ passe par un minimum.

Pour bien mettre en évidence ce phénomène, j'ai dressé le graphique IV p.114 bis, sur lequel j'ai porté en abscisses

$$x = \frac{c_{\text{SO}_4}}{c_{\text{SO}_4} + c_{\text{CO}_3\text{H}}} \quad \text{et } 10^5 \Lambda \cdot c_{\text{totale}} \text{ en ordonnées.}$$

On ne peut prétendre donner une explication théorique de ce phénomène du minimum. Mais le système des paramètres suffit à en donner une explication empirique satisfaisante.



$x = \frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{CO_3H^-}}$	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0
20 milliékq/l.	680	679,5	680,5	684,5	690,5	697,5
10 milliékq/l.	775	762	752,2	751,8	742	744,9
5 milliékq/l.	854	836	828	816	806	797

$$10^5 \Lambda \cdot c_{\text{totale}}$$

Quant aux mélanges comportant $(CO_3H)^2Ca + CaCl^2$, j'ai effectué des mesures de conductivité pour concentrations totales constantes en 10 milliékq/litre et 20 milliékq/litre et vérifié de la même façon que Λ_{Ca} était une fonction linéaire de :

$$x = \frac{c_{Cl}}{c_{CO_3H} + c_{Cl}}$$

Je ne donne pas ici le détail de ces déterminations, pour ne pas alourdir cet exposé.

Conclusions relatives aux mélanges binaires précédents -

De tout ce qui a été vu, il ressort que l'ion Ca possède trois paramètres fondamentaux :

$$\Lambda_{Ca}^{Cl} = \Lambda_1 \quad \Lambda_{Ca}^{SO^4} = \Lambda_2 \quad \Lambda_{Ca}^{CO_3H} = \Lambda_3$$

Si l'on appelle :

$$\left. \begin{array}{l} c_1 = \text{concentration en } Cl^- \\ c_2 = \text{concentration en } SO_4^{4-} \\ c_3 = \text{concentration en } CO_3H^- \end{array} \right\}$$

toujours exprimées en milliékq/litre

1/ Pour les mélanges $\text{SO}_4\text{Ca} - \text{CaCl}_2$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{c_1 \Lambda_1 + c_2 \Lambda_2}{c_1 + c_2}$$

2/ Pour les mélanges $\text{SO}_4\text{Ca} - (\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{c_2 \Lambda_2 + c_3 \Lambda_3}{c_2 + c_3}$$

3/ Pour les mélanges $\text{CaCl}_2 - (\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{c_1 \Lambda_1 + c_3 \Lambda_3}{c_1 + c_3}$$

Il semble alors légitime, d'étendre la formule au cas de trois sels et d'écrire :

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{c_1 \Lambda_1 + c_2 \Lambda_2 + c_3 \Lambda_3}{c_1 + c_2 + c_3} \quad (1)$$

Voici pour mémoire un tableau donnant les valeurs respectives de $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3$, pour des concentrations totales allant jusqu'à 25 milliék/litre

c	5	10	15	20	25
Λ_1	+ 3	+ 1,4	+ 0,6	0	- 0,6
Λ_2	- 15	- 19	- 21,3	- 23,3	- 25,1
Λ_3	+ 2,4	0	- 1,4	- 2,4	- 3,7

le paramètre du Ca était bien déterminé par l'équation (1), et les mélanges binaires avaient donc fourni des résultats intéressants.

Mais ces déterminations n'étaient pas complètes. En effet, il était impossible de réaliser directement des mélanges de concentration totale élevée, car on se trouvait limité par les solubilités faibles du SO_4^4Ca et du $(\text{CO}_3^3\text{H})^2\text{Ca}$. Or, il était indispensable de déterminer, Λ_{Ca} dans des mélanges de concentration totale élevée, car il semblait probable que, dans de tels systèmes, le paramètre du Ca prenait des valeurs très différentes de celles obtenues avec les mélanges binaires.

Par ailleurs, les mélanges à $\underline{c}$ calcique totale élevée se rapprochaient beaucoup du cas des eaux minérales, type Allevard - Brides - Uriage, dont voici une analyse à titre indicatif :

$\underline{c}$: concentration totale exprimée en milliék/litre

$\underline{a}$: concentration partielle de chacun des ions en milliék/litre

ions	a	c
K	1,25	181,45
Na	147	
$-\frac{1}{2}-\underline{\underline{\text{Ca}}}$	<u>23,6</u>	
$-\frac{1}{2}-\text{Mg}$	9,6	
$-\frac{1}{2}-\text{SO}_4^4$	52,8	183
Cl	121	
CO_3^3H	9,3	

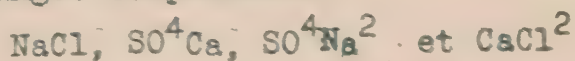
L'étude du Λ_{Ca} dans des mélanges calciques de c élevée permettait d'envisager la vérification des analyses d'Eaux Minérales de ce type.

Enfin, comme on le démontrera plus loin, cette étude permettait aussi de vérifier, pour une concentration totale donnée, que Λ_{Ca} était bien constant, car s'il était prouvé qu'il en était bien ainsi dans des mélanges binaires, il n'était pas sûr qu'il en fût de même dans des mélanges plus complexes.

Pour toutes ces raisons, j'ai préparé des mélanges comportant quatre sels.

Etude des mélanges de quatre sels -

Les mélanges comprenaient :



Dans ces mélanges, j'ai fait en sorte que c_{SO_4} et c_{Cl} restent constants et j'ai fait varier c_{Ca} et c_{Na} .

Soit :

A = concentration en $(SO_4)^{--} = cte$

B = concentration en $(Cl)^- = cte$

Si l'on reprend l'hypothèse émise pour les mélanges binaires, on peut écrire :

$$(1) \quad \Lambda \cdot 10^5 = \frac{\Lambda_{SO_4} \times A}{10} + \frac{\Lambda_{Cl} \times B}{10} + \frac{\Lambda_{Ca} \cdot y'}{10}$$

avec y' = concentration en Ca exprimée en milliéquivalents par litre.

Mais, dans l'équation (1),

$$\frac{\Lambda_{SO^4} \times A}{10} + \frac{\Lambda_{Cl} \times B}{10} = K = \text{cte.}$$

Il vient donc :

$$(2) \quad \Lambda \cdot 10^5 = K + \frac{\Lambda_{Ca} \cdot y'}{10}$$

si Λ_{Ca} est constant, la courbe représentative $z = \Lambda \cdot 10^5$ en fonction de y' , sera une droite dont la pente sera

$\frac{\Lambda_{Ca}}{10}$ résultat important, s'il est vérifié expérimentalement.

Les mélanges de quatre sels ont été préparés de la façon suivante.

Si l'on désigne par v les volumes, exprimés en cm^3 , c les concentrations exprimées en milliég/litre, soient :

	volume en cc.	concentration en milliég/l.	
NaCl	v_1	c_1	$u_1 = v_1 c_1$
SO^4Ca	v_2	c_2	$u_2 = v_2 c_2$
SO^4Na^2	v_3	c_3	$u_3 = v_3 c_3$
$CaCl^2$	v_4	c_4	$u_4 = v_4 c_4$

$$v_1 + v_2 + v_3 + v_4 = 1$$

On a bien dans ces conditions :

$$\begin{cases} x = \text{concentration en } (SO^4)^{--} & = u_2 + u_3 \\ x' = \text{concentration en } (Cl)^- & = u_1 + u_4 \\ y = \text{concentration en } (Na)^+ & = u_1 + u_3 \\ y' = \text{concentration en } (Ca)^{++} & = u_2 + u_4 \end{cases}$$

On maintient les températures

$$\begin{cases} x = c_1 \theta & b \\ x' = c_2 \theta & b \end{cases}$$

On a :

$$\begin{cases} A = v_2 + v_3 \\ B = v_1 + v_4 \\ -\frac{v_1}{c_1} + \frac{v_2}{c_2} + \frac{v_3}{c_3} + \frac{v_4}{c_4} = 1 \end{cases}$$

et :

$$\begin{cases} v_2 = \frac{A - \frac{v_1}{c_1} + \frac{v_3}{c_3} + \frac{v_4}{c_4}}{-\frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_4}} \\ v_3 = \frac{1 - \frac{A}{c_2} - \frac{B}{c_4} - v_1 \left(-\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_4} \right)}{-\frac{1}{c_3} - \frac{1}{c_2}} = A - v_2 \\ v_4 = B - v_1 \end{cases} \quad (a)$$

Une fois v_2, v_3, v_4 , tous déterminés en fonction de v_1 , on écrit :

$$v_1 = \frac{\alpha v_1}{c_1}$$

$$\begin{cases} v_2 \text{ sera de la forme } \frac{\alpha v_1}{c_2} \\ v_3 \text{ sera de la forme } \frac{\beta v_1}{c_3} \\ v_4 \text{ sera de la forme } \frac{\gamma v_1}{c_4} \end{cases} \quad (b)$$

α, β, γ , étant des constantes facilement calculables d'après les équations (a) - c_1, c_2, c_3, c_4 étant connus.

Pour la commodité des calculs, on posera

$$V_1 = 100 v_1$$

ou en d'autres termes on multipliera les deux membres des égalités (b) par 100.

Il viendra :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_2 = k_2 V_1 \\ V_3 = k_3 V_1 \\ V_4 = k_4 V_1 \end{array} \right\} \quad k_2, k_3, k_4 \text{ étant des constantes faciles à calculer.}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 \text{ exprimera alors en cm}^3 \text{ le volume de NaCl} \\ V_2 \text{ exprimera alors en cm}^3 \text{ le volume de SO}^4\text{Ca} \\ V_3 \text{ exprimera alors en cm}^3 \text{ le volume de SO}^4\text{Na}^2 \\ V_4 \text{ exprimera alors en cm}^3 \text{ le volume de CaCl}^2 \end{array} \right.$$

Il suffira donc de donner des valeurs variables à V_1 , et de calculer pour chacune de ces valeurs V_2, V_3, V_4 .

Dans tous les cas, on devra vérifier que :

$$V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 100 \text{ cc.}$$

J'ai préparé des mélanges comportant quatre sels, pour deux concentrations totales différentes.

1/ Dans une première série de mesures, j'ai fait :

$$A + B = 210 \text{ milliég/litre}$$

2/ Dans une seconde série de mesures :

$$A + B = 80 \text{ milliég/litre}$$

I - Mélanges pour lesquels $A + B = 210$ milliég/litre -

Pour bien fixer la manière dont on conduit le calcul précédent, voici un exemple numérique, qui permettra de dresser le premier tableau des mesures à effectuer.

Soient :

$$(SO^4) A = 10 \text{ milliég/litre}$$

$$(Cl) B = 200 \text{ milliég/litre}$$

$$\text{d'où : } A + B = 210$$

et

$$\frac{A}{A+B} = \frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}} = \frac{1}{21}$$

Dans l'égalité

$$(1) \quad u_2 = \frac{\frac{A}{c_3} + \frac{B}{c_4} - 1 + u_1 \left(-\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_4} \right)}{-\frac{1}{c_3} - \frac{1}{c_2}}$$

On fait :

$$\frac{A}{c_3} + \frac{B}{c_4} - 1 = 0, \text{ ce qui permet}$$

de fixer c_3 et c_4 .

$$\text{Il vient alors : } -\frac{10}{20} + \frac{200}{400} - 1 = 0$$

$$\text{Donc } (SO^4Na^2) c_3 = 20 \text{ milliég/litre}$$

$$(CaCl^2) c_4 = 400 \text{ milliég/litre}$$

Si l'on choisit $c_{1(NaCl)} < c_{4(CaCl^2)}$; pour que

u_2 soit positif, il faut que $c_{3(SO^4Na^2)} < c_{2(SO^4Ca)}$

Les concentrations sont donc fixées ainsi :

$$\begin{cases} (\text{NaCl}) & c_1 = 350 \text{ milliég/litre} \\ (\text{SO}^4\text{Ca}) & c_2 = 25 \text{ milliég/litre} \\ (\text{SO}^4\text{Na}^2) & c_3 = 20 \text{ milliég/litre} \\ (\text{CaCl}^2) & c_4 = 400 \text{ milliég/litre} \end{cases}$$

D'après (1) :

$$\begin{cases} u_2 = \frac{u_1}{28} \\ u_3 = 10 - \frac{u_1}{28} \\ u_4 = 200 - u_1 \end{cases} \quad \begin{cases} v_1 = \frac{u_1}{c_1} = \frac{u_1}{350} \\ v_2 = \frac{v_1}{2} \\ v_3 = 0,5 - \frac{5 v_1}{8} \\ v_4 = 0,5 - \frac{7 v_1}{8} \end{cases}$$

En multipliant les v par 100 :

$$\begin{cases} V_1 = 100 v_1 \\ V_2 = 0,5 V_1 \\ V_3 = 50 - \frac{5}{8} V_1 \\ V_4 = 50 - \frac{7}{8} V_1 \end{cases}$$

$$\text{et } \begin{cases} y_{\text{Na}} = u_1 + u_3 = 10 + \frac{27 u_1}{28} \\ y'_{\text{Ca}} = A + B - y = 210 - y \end{cases}$$

Il est maintenant facile de calculer le tableau des nombres suivants :

V_1 NaCl 350 mil.équ.l. v. en cc.	V_2 SO ⁴ Ca 25 mil.équ.l. v. en cc.	V_3 SO ⁴ Na ² 20 mil.équ.l. v. en cc.	V_4 CaCl ² 400 mil.équ.l. v. en cc.	y'_{Ca} en mil. équ. l.	$\lambda 10^5$
0	0	50	50	200	1719
8	4	45	43	173	1730
16	8	40	36	146	1743
24	12	35	29	119	1759
32	16	30	22	92	1775
40	20	25	15	65	1790
56	28	15	1	11	1830

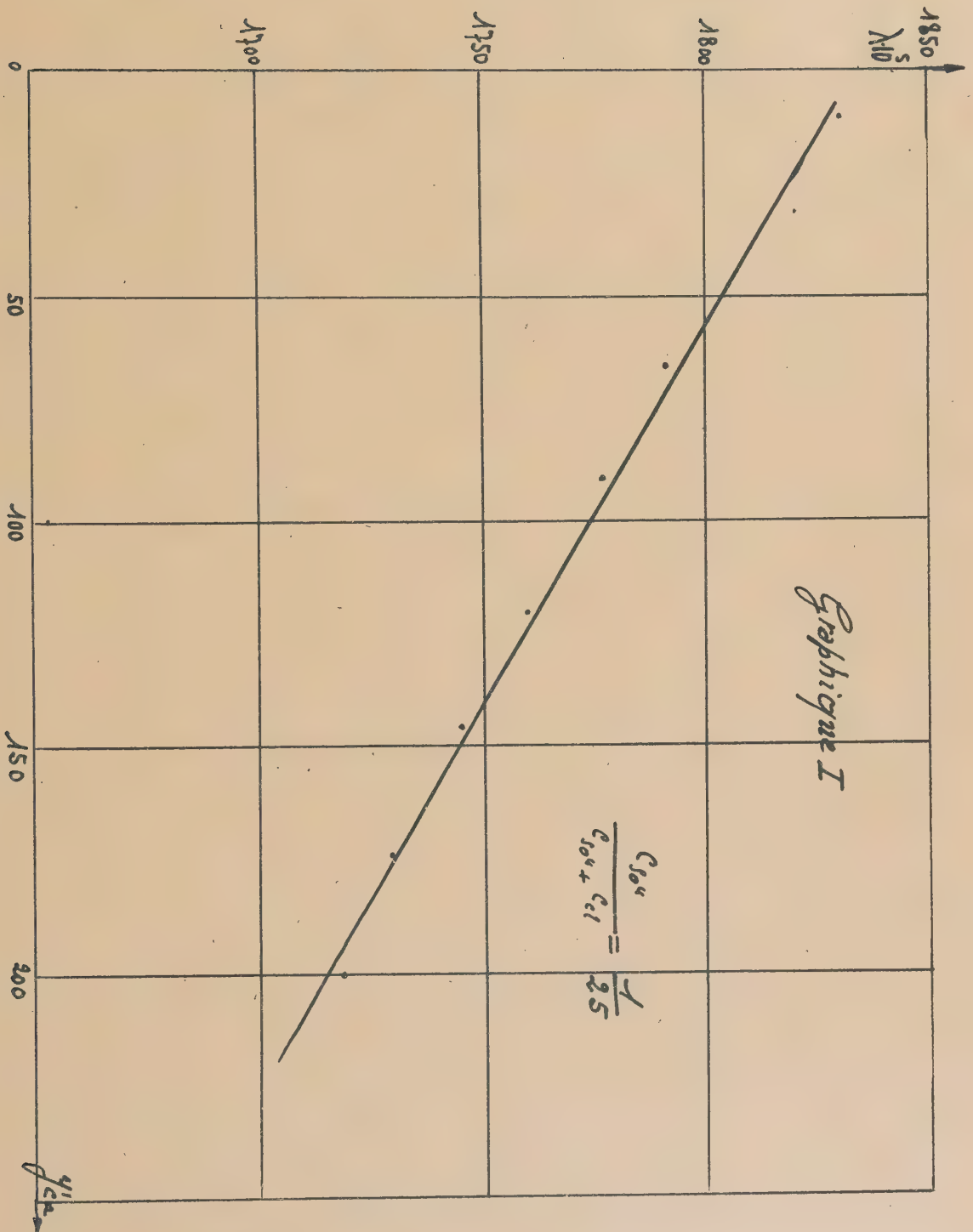
J'ai aussitôt porté sur ce tableau les valeurs de λ trouvées expérimentalement. Sur le graphique I, y'_{Ca} est en abscisses et $\lambda.10^5$ en ordonnées. (page 124 bis)

Un rapide examen de ce graphique montre que la variation de $\lambda.10^5$ en fonction de y'_{Ca} est sensiblement linéaire. La pente moyenne de cette droite est calculée à partir des résultats numériques suivants :

$$y'_{Ca} = 0 \longrightarrow \lambda.10^5 = 1837$$

$$y'_{Ca} = 50 \longrightarrow 10^5 = 1800$$

$$\text{D'où } \frac{\Delta_{Ca}}{10} = - \frac{37}{50} = - 0,74 \text{ et } \boxed{\Lambda_{Ca} = - 7,4}$$



J'ai par ailleurs vérifié que Λ_{Ca} était sensiblement constant pour d'autres valeurs du rapport

$$\frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}} = \frac{A}{A + B}$$

en conservant évidemment toujours la même concentration totale $c = 210$ milliég/litre et calculé Λ_{Ca} par la méthode précédente pour :

$$x = \frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}} = \frac{1}{7}, \frac{2}{7}, \frac{5}{7}$$

1/ - $x = \frac{1}{7}$

pour $x = \frac{1}{7}$, j'ai trouvé pour Λ_{Ca}

$$\Lambda_{Ca} = - 11,4$$

Je ne donne pas ici le détail des mesures pour ne pas surcharger l'exposé.

2/ - $x = \frac{2}{7}$

Voici le tableau des résultats, soient :

(NaCl) $c_1 = 500$ milliég/litre

(SO^4Ca) $c_2 = 20$ milliég/litre

(SO^4Na^2) $c_3 = 120$ milliég/litre

($CaCl^2$) $c_4 = 300$ milliég/litre

et j'ai réalisé les mélanges suivants.

(Nombres calculés suivant la méthode exposée plus haut).

V_1 ClNa/500 mil.équ.l.	V_2 SO ⁴ Ca/20 mil.équ.l.	V_3 SO ⁴ Na ² /120 mil.équ.l.	V_4 CaCl ² /300 mil.équ.l.	y'_{Ca} —	$\lambda \cdot 10^5$ —
30	24	46	0	5	1617
28,5	22,8	46,2	2,5	12	1684
27	21,6	46,4	5	17	1676
25,5	20,4	46,6	7,5	26,5	1663
24	19,2	46,8	10	33,5	1649
22,5	18	47	12,5	41	1636
21	16,8	47,2	15	48	1627

cf. graphique II, page 126 bis.

La pente du graphique II, qui est très sensiblement une droite, donne : $\Lambda_{Ca} = - 16,74$

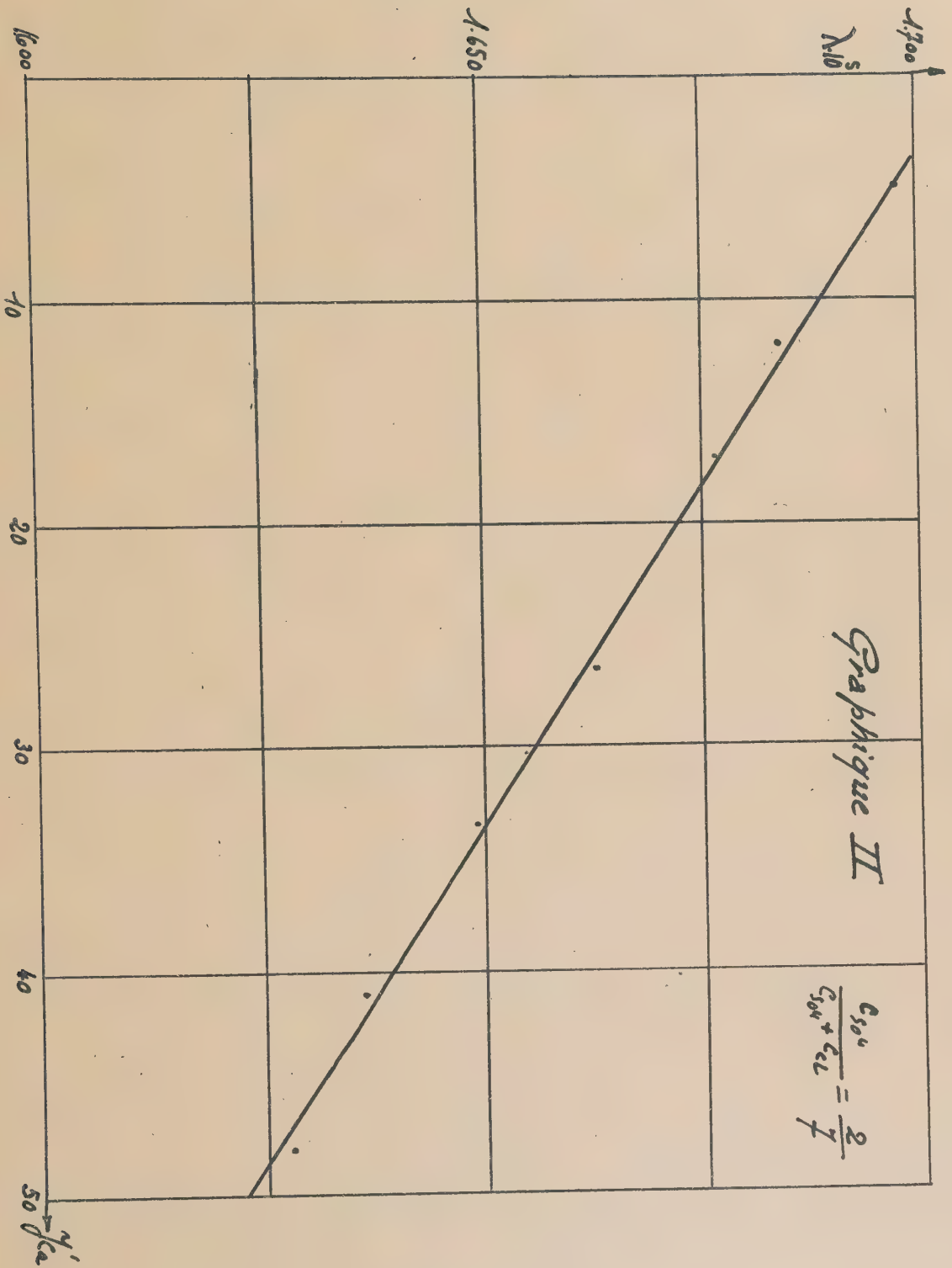
$$3/ - \quad x = -\frac{5}{7}$$

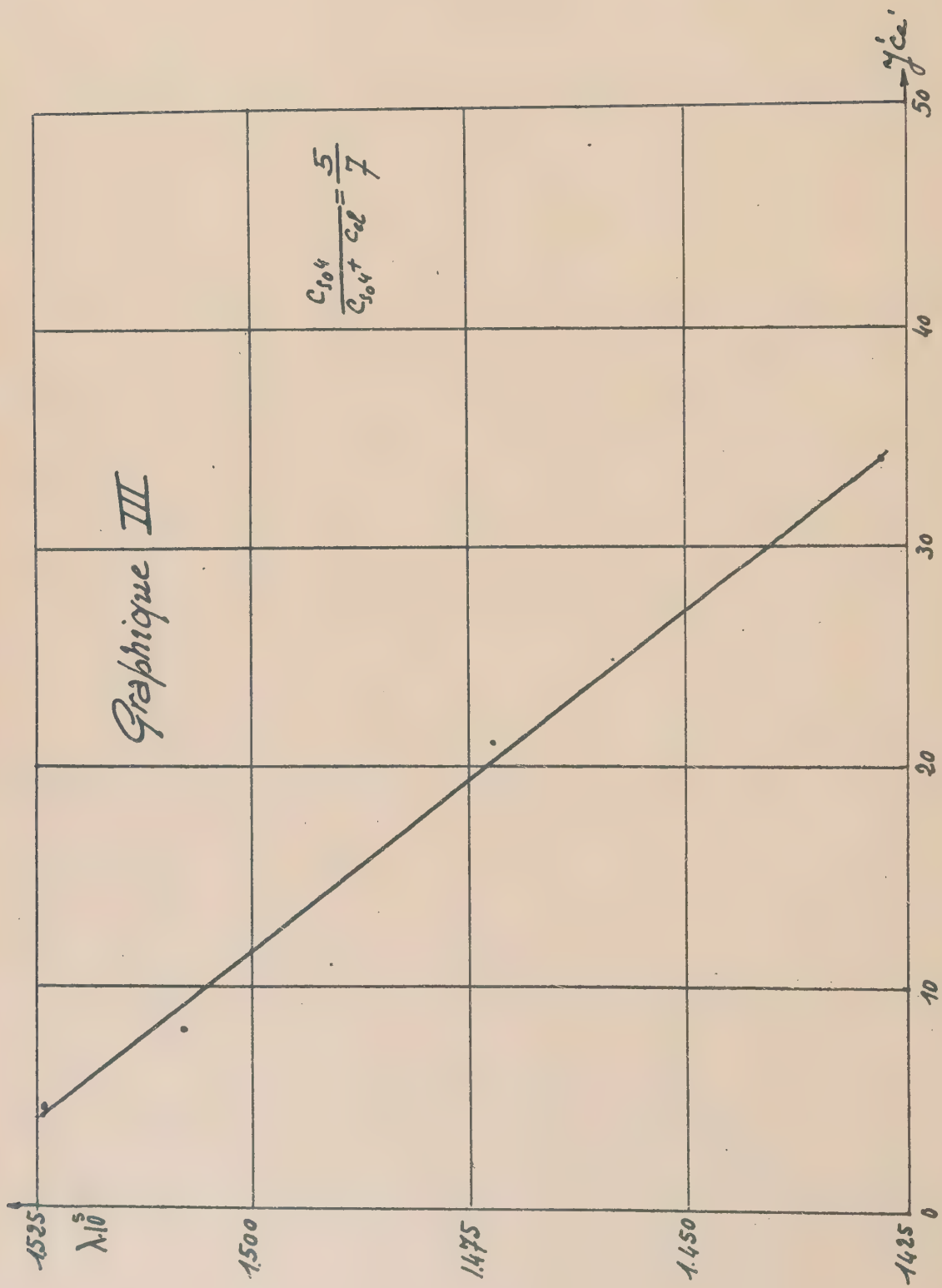
$c_1 = 200$ milliéqu/litre

$c_2 = 20$ milliéqu/litre

$c_3 = 300$ milliéqu/litre

$c_4 = 120$ milliéqu/litre





V_1 NaCl/200 mil.éq.l.	V_2 $SO^4Ca/20$ mil.éq.l.	V_3 $SO^4Na^2/300$ mil.éq.l.	V_4 $CaCl^2/120$ mil.éq.l.	y'_{Ca} —	$\lambda \cdot 10^5$ —
14	10	49,35	26,25	34	1428,6
21	15	49	15	21	1472,9
28	20	48,64	3,36	8	1508,5
30	21,4	48,56	0	4,5	1524,5

cf. graphique III, page 126 ter.

$$\Lambda_{Ca} = 34$$

II - Mélange pour lesquels $A + B = 80$ milliég/litre -

De la même façon que précédemment, j'ai réalisé des mélanges de ces quatre sels, et mesuré les conductivités pour des valeurs du rapport :

$$\frac{A}{A+B} = \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$$

1° -

$$x = \frac{A}{A+B} = \frac{3}{8}$$

(NaCl) $c_1 = 200$ milliég/litre

(SO^4Ca) $c_2 = 20$ milliég/litre

(SO^4Na^2) $c_3 = 60$ milliég/litre

($CaCl^2$) $c_4 = 100$ milliég/litre

cf. graphique IV, page 128 bis.

V_1 NaCl/200 mil.équ.l.	V_2 $SO^4Ca/20$ mil.équ.l.	V_3 $SO^4Na^2/60$ mil.équ.l.	V_4 $CaCl^2/100$ mil.équ.l.	y'_{Ca}	$\lambda.10^5$
0	0	50	50	50	625,39
5	7,5	47,5	40	41,5	635,40
10	15	45	30	33	647,50
15	22,5	42,5	20	24,5	658,76
20	30	40	10	16	675,58
25	37,5	37,5	0	7,5	688,70

$$\Lambda_{Ca} = - 15,2$$

2° -

$$x = \frac{A}{A+B} = \frac{5}{8}$$

cf. graphique V,
page 128 ter.

(NaCl) $c_1 = 100$ milliéqu/litre

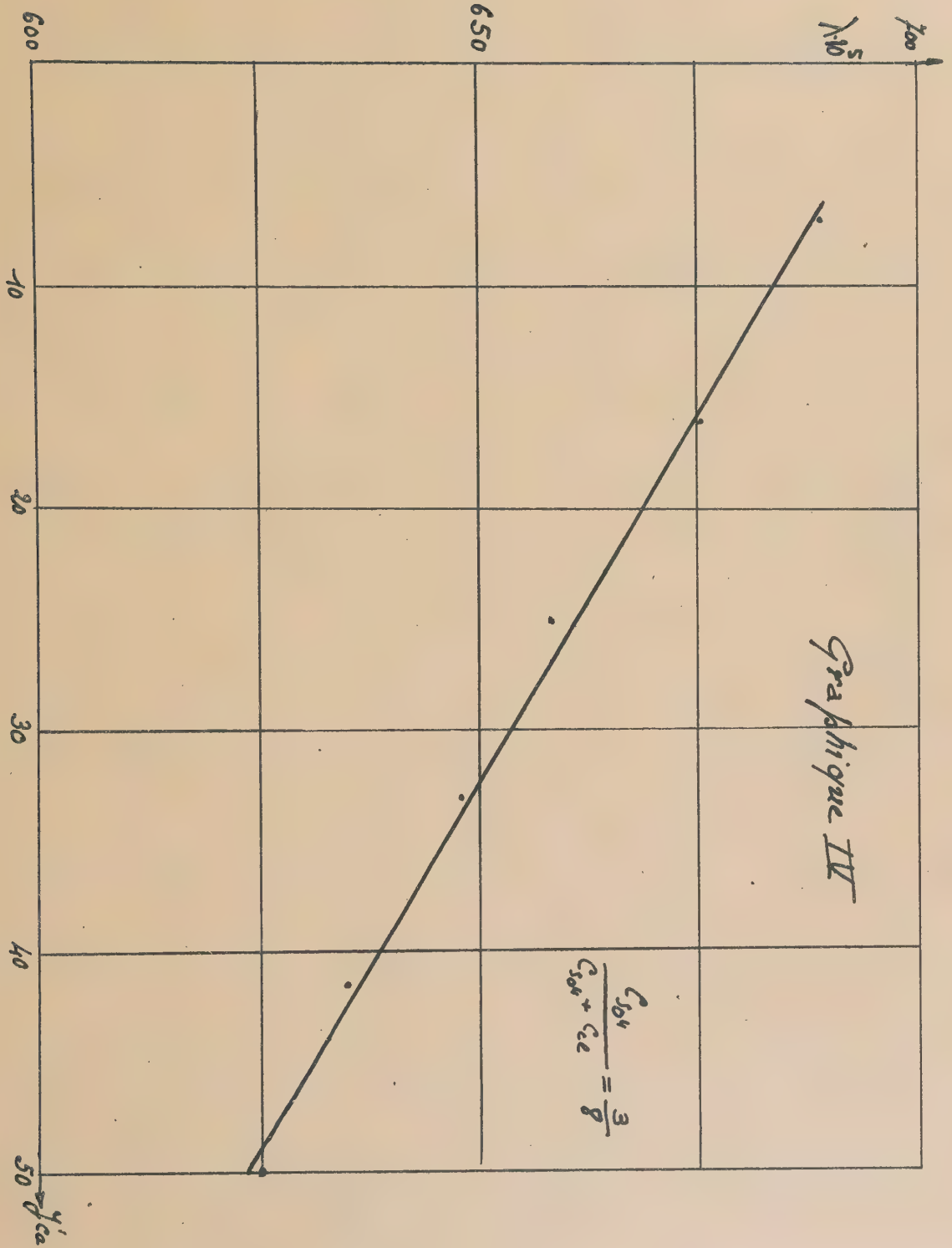
(SO^4Ca) $c_2 = 20$ milliéqu/litre

(SO^4Na^2) $c_3 = 100$ milliéqu/litre

($CaCl^2$) $c_4 = 60$ milliéqu/litre

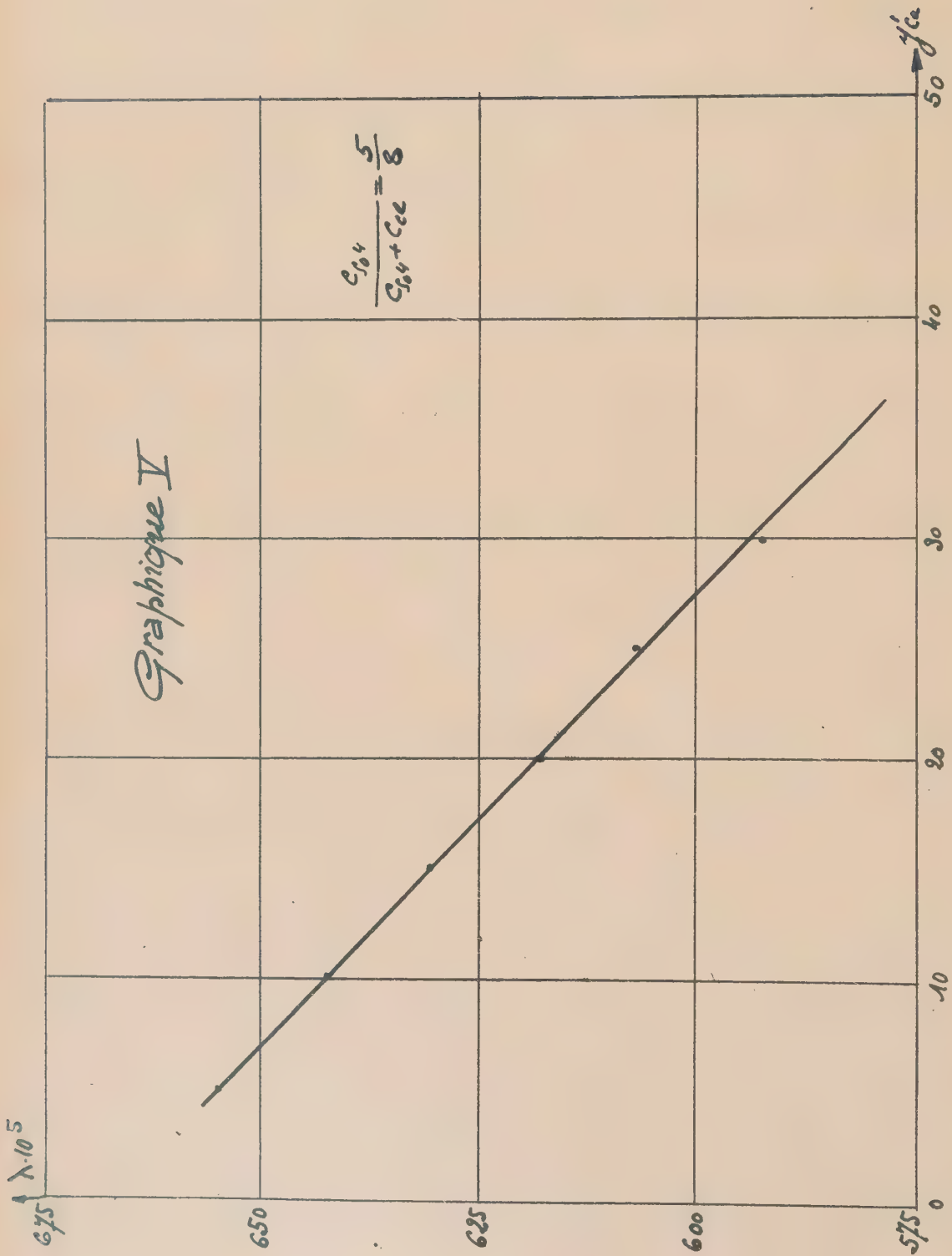
$$\Lambda_{Ca} = - 23$$

V_1 NaCl/100 mil.équ.l.	V_2 $SO^4Ca/20$ mil.équ.l.	V_3 $SO^4Na^2/100$ mil.équ.l.	V_4 $CaCl^2/60$ mil.équ.l.	y'_{Ca}	$\lambda.10^5$
0	0	50	50	30	593,2
6	5	49	40	25	608,78
12	10	48	30	20	618,90
18	15	47	20	15	631,25
24	20	46	10	10	642,78
30	25	45	0	5	654,86



Graphique V

$$\frac{c_{104}}{c_{104} + c_{22}} = \frac{5}{8}$$



3° -

$$x = -\frac{7}{8}$$

(NaCl) $c_1 = 40$ milliék/litre

(SO⁴Ca) $c_2 = 20$ milliék/litre

(SO⁴Na²) $c_3 = 280$ milliék/litre

(CaCl²) $c_4 = 40$ milliék/litre

V_1 NaCl 40 mil.ék.l.	V_2 SO ⁴ Ca 20 mil.ék.l.	V_3 SO ⁴ Na ² 280 mil.ék.l.	V_4 CaCl ² 40 mil.ék.l.	y'_{Ca}	$\lambda \cdot 10^5$
0	53,84	21,15	25	20,76	598
5	53,84	21,15	20	18,76	604,80
10	53,84	21,15	15	16,76	608,50
15	53,84	21,15	10	14,76	615,60
20	53,84	21,15	5	12,76	621,19
25	53,84	21,15	0	10,76	629,64

$$\Lambda_{Ca} = - 31,64$$

cf. graphique VI, page 130 bis.

Conclusions relatives aux mélanges de quatre sels -

En matière de conclusion, on peut maintenant construire un graphique VII (page 130 ter) sur lequel figurent en abscisses les valeurs de $\frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}}$ et en ordonnées les valeurs de Λ_{Ca} pour chacune des séries de mesures effectuées.

L'examen de ce graphique appelle les remarques suivantes :

1/- Comme dans les mélanges binaires, au sein de ces mélanges bien plus complexes, la variation de Λ_{Ca} en fonction de $\frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}}$ est sensiblement linéaire, si l'on prend soin de se maintenir à une même concentration totale c .

2/- L'ordonnée à l'origine doit fournir la valeur de Λ_{Ca}^{Cl} avec une bonne approximation. Il en est bien ainsi

En effet, d'après le graphique page 144 bis,

pour 80 milliég. $\rightarrow \Lambda_{Ca}^{Cl} = - 5$
 pour 210 milliég. $\rightarrow \Lambda_{Ca}^{Cl} = - 3,4$

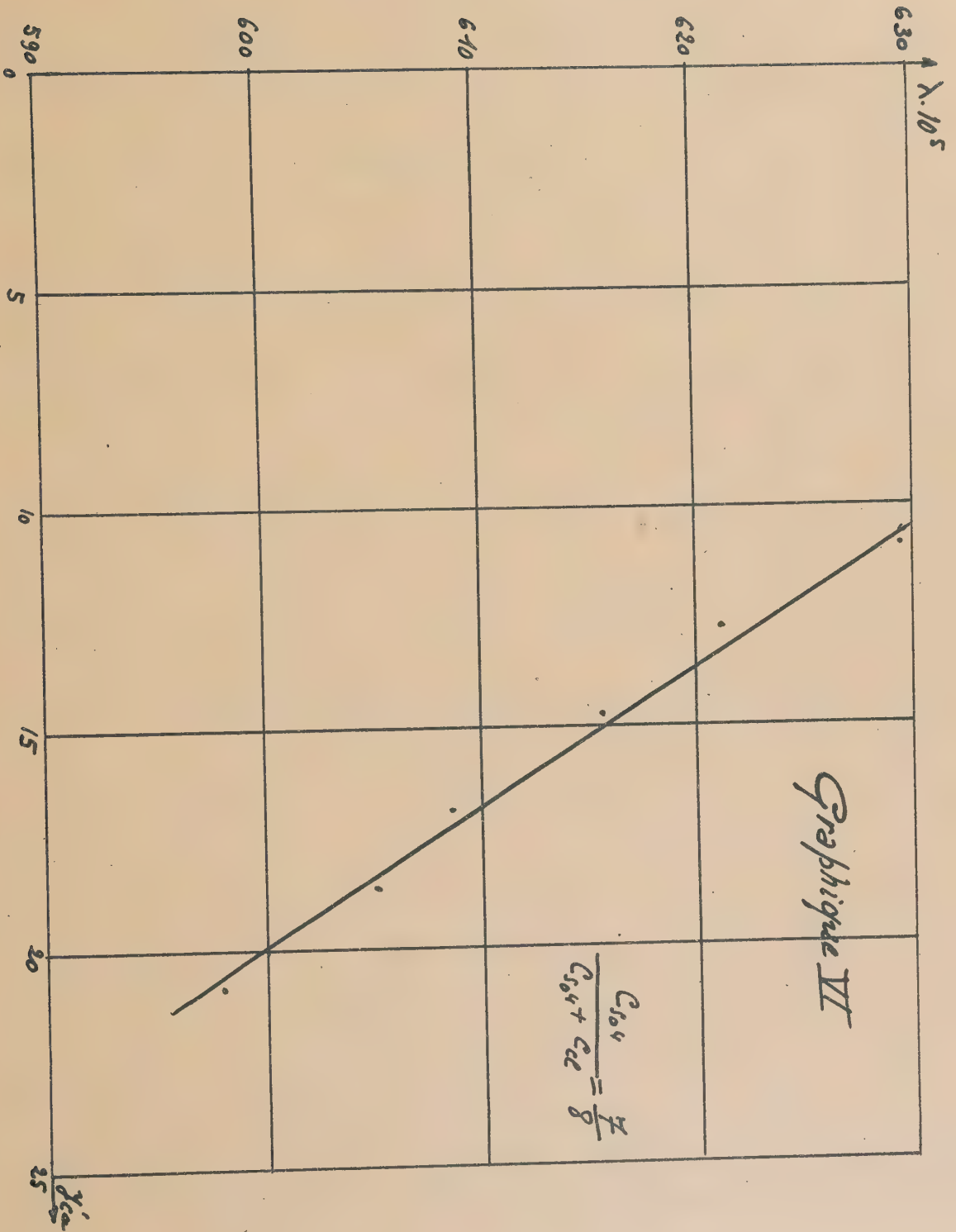
Or, le graphique VII (page 130 ter) fournit les valeurs suivantes :

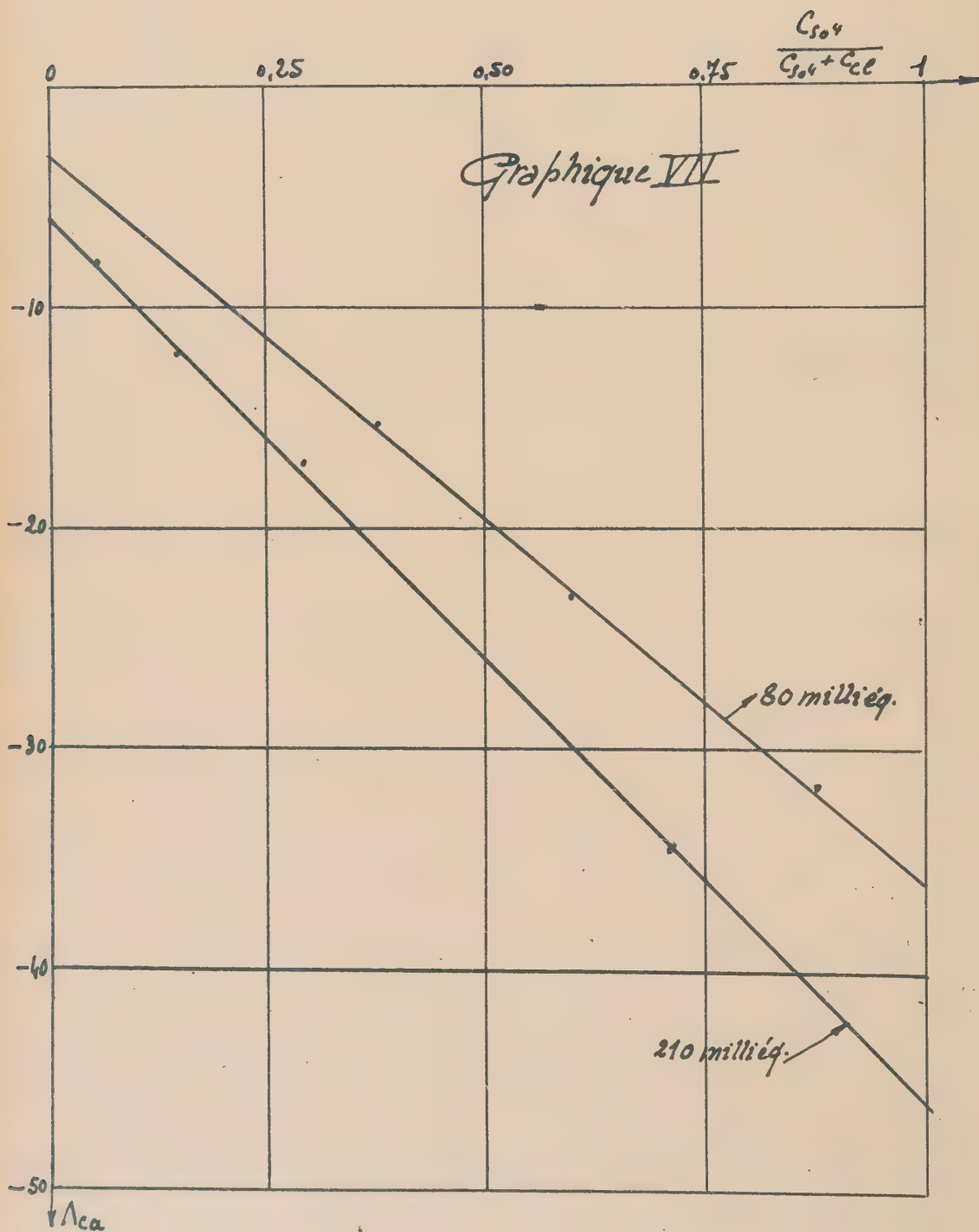
pour 80 milliég. $\rightarrow \Lambda_{Ca}^{Cl} = - 5,2$
 pour 210 milliég. $\rightarrow \Lambda_{Ca}^{Cl} = - 3,2$

3/- L'ordonnée au point 1 donne la valeur de $\Lambda_{Ca}^{SO^4}$ pour des mélanges de forte concentration totale, irréalisables avec du SO^4Ca seul, vu sa faible solubilité.

Ceci confirme le fait que les paramètres sont fonction, non des concentrations partielles de chacun des ions, mais de la concentration totale c du mélange.

pour 80 milliég. $\Lambda_{Ca}^{SO^4} = - 36$
 pour 210 milliég. $\Lambda_{Ca}^{SO^4} = - 45,4$





Cette remarque permet de prolonger le tracé de $\Lambda_{Ca}^{SO^4}$ au delà des concentrations où le SO^4Ca est soluble, et fournit les deux points d'ordonnées respectives 80 et 210 milliég.

Tout ce qui précède sera très utile lorsque j'entreprendrai la vérification de la conductivité d'Eaux Minérales - type Allevard, Brides ou Uriage - qui sont des eaux sulfatées-calciques, et de très forte concentration totale.

Paramètre du Ca. relatif aux bicarbonates - $\Lambda_{Ca}^{CO^3H}$

Comme pour le paramètre du Ca relatif au sulfates, $\Lambda_{Ca}^{SO^4}$, j'ai voulu vérifier que $\Lambda_{Ca}^{CO^3H}$ était une fonction

linéaire de $\frac{c_{CO^3H}}{c_{CO^3H} + c_{Cl}} = x$, et j'ai déterminé sa va-

leur pour des concentrations totales > 30 milliég, limite de solubilité du $(CO^3H)^2Ca$. Cette valeur était en effet utile pour la vérification de la conductivité de mélanges chlorurés-bicarbonatés-calciques de très forte concentration totale.

Dans cette série de mesures, j'ai opéré sur des mélanges présentant toujours une concentration totale

$c = 80$ milliég/litre.

Détermination de $\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}}$ pour $c = 80$ milliég.

Mélange binaire $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca} - \text{CO}_3\text{HNa}$

Soient les trois solutions suivantes :

(1) CO_3HNa de concentration a (en milliég/litre)

(2) CO_3HNa de concentration b (en milliég/litre)

(3) $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ de concentration c (en milliég/litre)

Si l'on prend u_{cc} de la solution 1, v_{cc} de la solution 2, w_{cc} de la solution 3, les concentrations en $(\text{CO}_3\text{H})^-$, $(\text{Na})^+$ et $(\text{Ca})^{++}$ sont :

$$(\text{CO}_3\text{H})^- \quad c_1 = \frac{au + bv + cw}{u + v + w}$$

$$(\text{Na})^+ \quad c_2 = \frac{au + bv}{u + v + w}$$

$$(\text{Ca})^{++} \quad c_3 = \frac{cw}{u + v + w}$$

Soit $\Lambda_{\text{CO}_3\text{H}}$ le paramètre déduit de la conductivité de CO_3HNa . Comme précédemment, on peut écrire :

$$10 = \left(\Lambda_{\text{CO}_3\text{H}} \times c_1 \right) + \left(\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}} \times c_3 \right) \quad \text{avec} \quad = 10^5 \lambda$$

$(\text{Na})^+$ n'intervient pas, puisque $\Lambda_{\text{Na}} \equiv 0$, par convention.

On pose :

$$u + v + w = \alpha = 100 \text{ cc.}$$

$$\frac{au + bv + cw}{u + v + w} = \beta = 80 \text{ milliég/litre.}$$

Il vient :

$$\chi = \Lambda_{\text{CO}_3\text{H}} \frac{\beta}{10} + \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}} \frac{cw}{10 \alpha}$$

La conductivité du mélange χ est une fonction linéaire de w et $\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}}$ sera donc facilement obtenu.

Les conditions initiales fixées donneront la composition des mélanges à réaliser.

En effet :

$$\frac{au + bv + cw}{u + v + w} = \beta = 80 \text{ milliég/litre}$$

$$c = 20 \text{ milliég/litre}$$

$$u + v + w = \alpha = 100 \text{ cc}$$

D'où :

$$au + bv = 8000 - 20 w$$

$$u + v = 100 - w$$

Il suffit de choisir a et b , concentrations respectives de deux solutions de CO_3HNa , de telle façon que le système d'équations ci-dessus comporte une solution.

Soit :

$$(\text{CO}_3\text{HNa}) \underline{a} = 50 \text{ milliég/litre}$$

$$(\text{CO}_3\text{HNa}) \underline{b} = 300 \text{ milliég/litre}$$

$$(\text{CO}_3\text{H})^2 \text{Ca} \underline{c} = 20 \text{ milliég/litre}$$

On calculera alors u et v .

Les mesures faites sont consignées dans le tableau ci-après :

$u^{cc} \text{ CO}_3^{\text{HNa}}/50$ milliéq.l.	88	76,8	65,6	54,4	43,2	32
$v^{cc} \text{ CO}_3^{\text{HNa}}/300$ milliéq.l.	12	13,2	14,4	15,6	16,8	18
$w^{cc} (\text{CO}_3^{\text{H}})_2\text{Ca}$ 20 milliéq.l.	0	10	20	30	40	50
χ du mélange	494,7	492,2	489,4	486,2	484	481

Sur le graphique VIII, p.134 bis, w a été porté en abscisses et χ en ordonnées. On vérifie bien que χ varie linéairement avec w , et l'on trouve pour

$$\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3^{\text{H}}} = 13,70$$

Dans de tels mélanges, qui ne contiennent pas Cl, le rapport

$$x = \frac{c_{\text{CO}_3^{\text{H}}}}{c_{\text{CO}_3^{\text{H}}} + c_{\text{Cl}}} = 1$$

Pour montrer que $\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3^{\text{H}}}$ varie bien linéairement avec x , j'ai déterminé sa valeur pour :

$$x = \frac{c_{\text{CO}_3^{\text{H}}}}{c_{\text{CO}_3^{\text{H}}} + c_{\text{Cl}}} = \frac{2}{8}$$

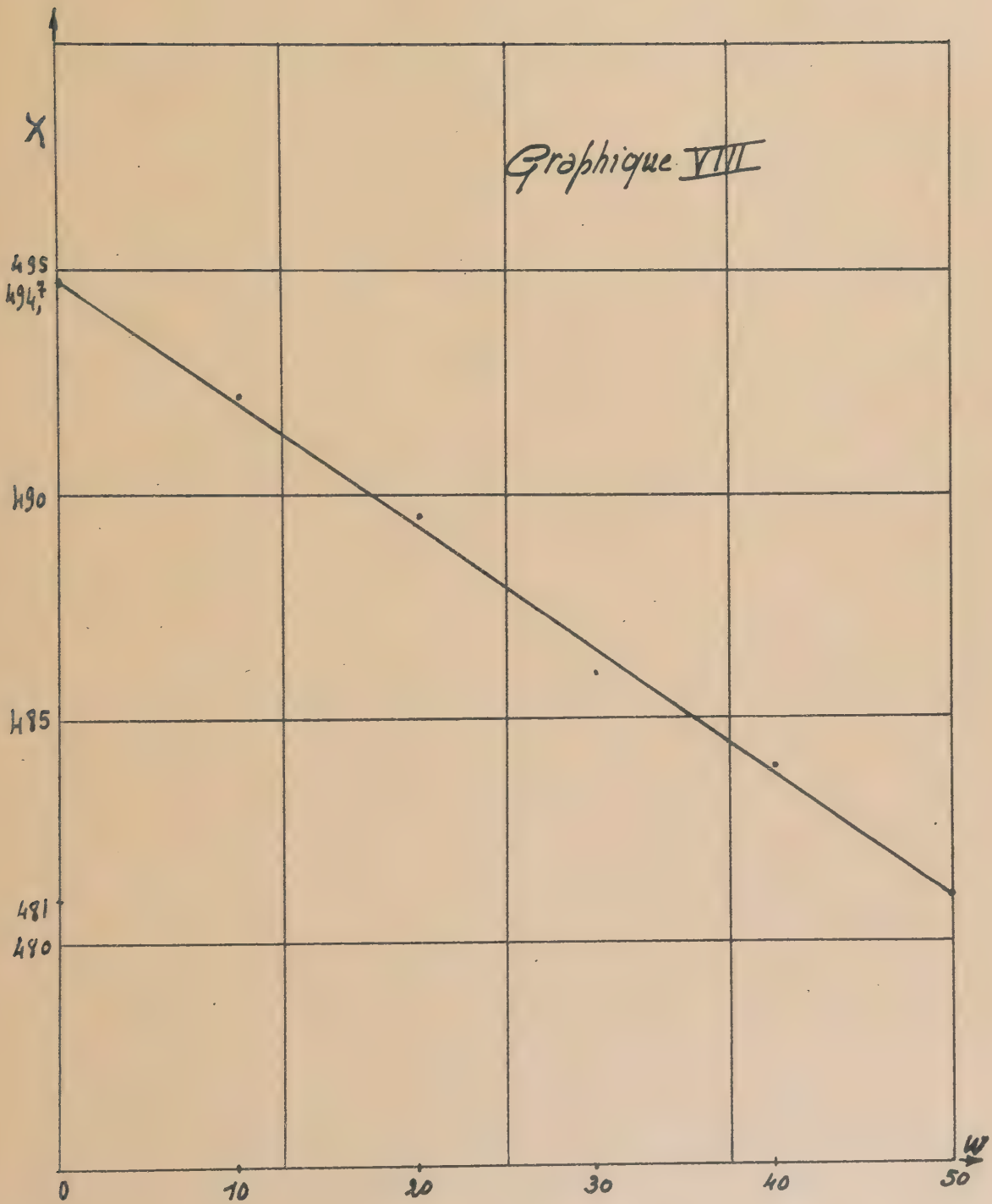
A cet effet, j'ai utilisé un mélange des quatre sels suivants :

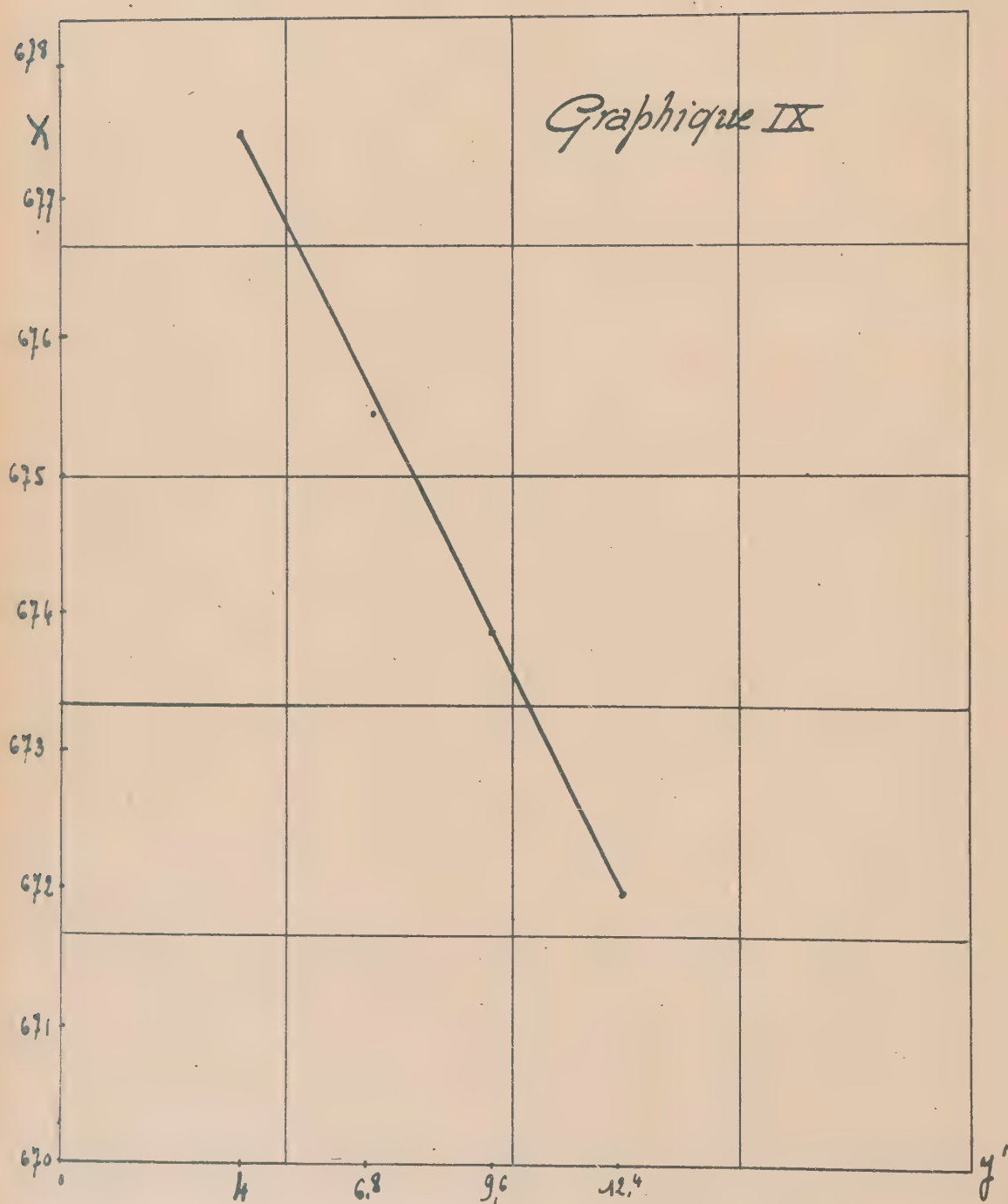
(NaCl) $c_1 = 150$ milliég/litre

$(\text{CO}_3^{\text{H}})_2\text{Ca}$ $c_2 = 20$ milliég/litre

CO_3^{HNa} $c_3 = 40$ milliég/litre

(CaCl_2) $c_4 = 120$ milliég/litre





Les méthodes de calcul, relatives à ces mélanges, ont été suffisamment développées dans le chapitre précédent, pour qu'il ne soit pas nécessaire d'y revenir.

Reprenant les mêmes notations, j'ai dressé le tableau de mesures à effectuer.

$$A = 20 \quad B = 60 \quad x = \frac{A}{A+B} = \frac{c_{\text{CO}_3\text{H}}}{c_{\text{CO}_3\text{H}} + c_{\text{Cl}}} = \frac{2}{8}$$

V_1 cc NaCl/150 mil.équ.l.	V_2 cc $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ 20 m.équ.l.	V_3 cc $\text{CO}_3\text{HNa}/40$ mil.équ.l.	V_4 cc $\text{CaCl}_2/120$ mil.équ.l.	y'_{Ca}	$10^5 \lambda$
40	20	40	0	4	677,5
38	19	40,50	2,50	6,8	675,4
36	18	41	5	9,6	673,8
34	17	41,50	7,50	12,4	672
32	16	42	10	15,2	670,6

On trouve

$$\lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}} = - 6,15$$

cf. graphique IX, page 134 ter.

} y' en abscisses
 x en ordonnées

Je n'ai pas déterminé $\lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}}$ pour d'autres valeurs de x , car pour $x > \frac{2}{8}$, les mélanges ne sont plus stables et précipitent. En effet, si les concentrations en Cl augmentent, les concentrations en CO_3H le font aussi, et le $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ se trouve au-dessus de sa limite de solubilité.

Néanmoins, j'ai pu vérifier que $\Lambda_{Ca}^{CO^3H}$ variait linéairement avec $\frac{c_{CO^3H}}{c_{CO^3H} + c_{Cl}}$,

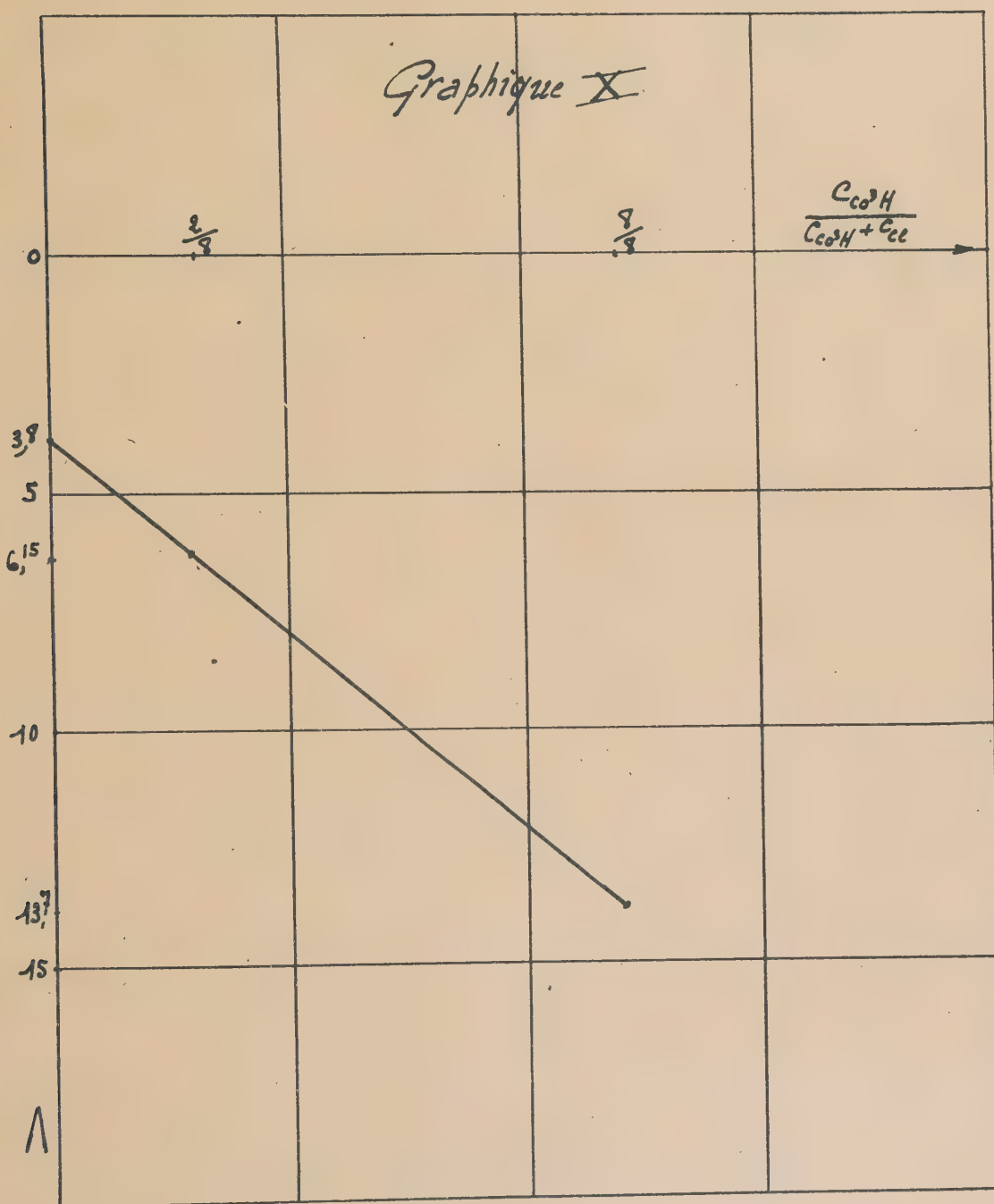
puisque l'ordonnée à l'origine, pour $x = 0$, c'est-à-dire la valeur Λ_{Ca}^{Cl} pour une concentration totale de 80 milliég., l'ordonnée au point 1 et le point d'abscisse $\frac{2}{8}$ étaient en ligne droite. (cf. graphique X, page 136 bis)

Donc, de même que $\Lambda_{Ca}^{SO^4}$ varie linéairement avec

$$\frac{c_{SO^4}}{c_{SO^4} + c_{Cl}}$$

$\Lambda_{Ca}^{CO^3H}$ varie linéairement avec $\frac{c_{CO^3H}}{c_{CO^3H} + c_{Cl}}$.

Ces résultats sont très importants, pour les vérifications de la conductivité des mélanges complexes présentés par les Eaux Minérales, qui trouveront leur place à la fin de ce travail.



II - ÉTUDE de la CONDUCTIVITÉ de QUELQUES MÉLANGES COMPORTANT L'ION MAGNÉSIUM

=====

J'ai fait les mêmes constatations pour le Mg que pour le Ca. La règle d'additivité ne s'appliquait pas au cas du SO_4Mg seul. En effet, pour 10 milliék. par exemple

$$\lambda_{\text{SO}_4\text{Na}^2} = 96,8$$

$$\lambda_{\text{SO}_4} = 96,8$$

Si l'on calcule Λ_{Mg} par dégagement entre les conductivités de MgCl_2 et de NaCl , pour 10 milliék/litre, il vient :

$$\lambda_{\text{MgCl}_2} = 83,42 \quad \lambda_{\text{NaCl}} = 92,02 \quad \text{d'où } \Lambda_{\text{Mg}} = - 8,60$$

Si la règle d'additivité était respectée, on devrait donc avoir :

$$\begin{aligned} 10^5 (\Lambda_{\text{SO}_4} + \Lambda_{\text{Mg}}) &= \frac{96,8 \times 10}{10} + \frac{(- 8,6 \times 10)}{10} \\ &= 88,2 = \lambda_{\text{SO}_4\text{Mg}} \cdot 10^5 \text{ pour 10 milliék.} \end{aligned}$$

or,

$$10^5 \lambda_{\text{SO}_4\text{Mg}} = 49,68$$

Ainsi, pour le Mg, comme pour le Ca, il faut définir trois paramètres :

$$1) \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{Cl}} = \lambda_{\text{MgCl}_2} - \lambda_{\text{NaCl}}$$

$$2) \quad \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{SO}^4} = \lambda_{\text{SO}^4\text{Mg}} - \lambda_{\text{SO}^4\text{Na}^2}$$

$$3) \quad \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{CO}^3\text{H}} = \lambda_{(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Mg}} - \lambda_{(\text{CO}^3\text{H})\text{Na}}$$

Si l'on appelle :

$$\Lambda_1 = \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{Cl}} \quad c_1 = \text{concentration en Cl exprimée en milliég/litre}$$

$$\Lambda_2 = \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{SO}^4} \quad c_2 = \text{concentration en SO}^4 \text{ exprimée en milliég/litre}$$

$$\Lambda_3 = \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{CO}^3\text{H}} \quad c_3 = \text{concentration en CO}^3\text{H exprimée en milliég/litre}$$

On doit vérifier que, dans un mélange, on peut écrire :

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{c_1 \Lambda_1 + c_2 \Lambda_2 + c_3 \Lambda_3}{c_1 + c_2 + c_3} \quad (1)$$

Je ne donnerai pas ici toutes les vérifications expérimentales réalisées. Je dirai simplement que ces déterminations ont conduit à des résultats en tous points semblables à ceux obtenus pour le calcium, et m'ont permis de m'assurer de la validité de l'équation (1).

Cependant parmi les mélanges binaires étudiés, une série est particulièrement intéressante et il était indispensable de la signaler et de donner quelques détails à son sujet.

Etude des mélanges $\text{SO}^4\text{Mg} - (\text{CO}^3\text{H})^2\text{Mg}$

Tout d'abord quelques remarques sur la préparation de solutions titrées de $(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Mg}$.

Contre toute attente, les solutions de $(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Mg}$ se sont révélées très faciles à préparer. Il suffit de mettre

en suspension dans l'eau distillée, une assez grande quantité de Magnésie MgO . Comme on le sait, la Magnésie est très peu soluble, beaucoup moins soluble que la chaux, et on la maintient en suspension en agitant constamment. On fait alors passer un fort courant de CO^2 , pendant deux à trois heures. Au bout de ce temps, la liqueur est devenue parfaitement claire, et il suffit de la titrer. On peut

- 1/- Soit titrer le Mg qu'elle contient par le procédé classique (phosphate-ammoniac-magnésien).
- 2/- Soit, plus simplement faire une simple acidimétrie, qui donne le titre de la solution avec autant de précision que le procédé précédent.

Les solutions de $(CO^3H)^2Mg$ sont parfaitement stables, lorsqu'elles sont conservées en flacons bien bouchés. Il est à remarquer, par ailleurs que le $(CO^3H)^2Mg$ est beaucoup plus soluble que le $(CO^3H)^2Ca$, puisque j'ai pu réaliser des solutions de $(CO^3H)^2Mg$ concentration $\underline{c} = 135$ milliék/litre.

Mon premier soin a été de mesurer la conductivité du $(CO^3H)^2Mg$, pour des concentrations allant jusqu'à $\underline{c} = 100$ milliék/litre. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant :

$\underline{c}$ = concentration en milliék/litre

Λ = conductivité équivalente de $(CO^3H)^2Mg$

cf. graphique XI, page 140 bis.

$\underline{c}$	5	10	20	50	100
Λ	75,30	71,14	66,50	58,06	52,42

J'ai préparé des mélanges de SO^4_{Mg} , $(\text{CO}^3_{\text{H}})^2_{\text{Mg}}$ de concentrations totales $c = 5, 10$ et 20 milliéquivalents par litre.

Comme pour le Ca, j'ai vérifié que l'on avait bien :

$$10^5 \Lambda = \frac{c_{\text{CO}^3_{\text{H}}} \Lambda_{\text{CO}^3_{\text{H}}} + c_{\text{SO}^4} \Lambda_{\text{SO}^4} + c_{\text{Mg}} \Lambda_{\text{Mg}}}{10}$$

D'où :

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{10^5 \Lambda - c_{\text{CO}^3_{\text{H}}} \Lambda_{\text{CO}^3_{\text{H}}} - c_{\text{SO}^4} \Lambda_{\text{SO}^4}}{c}$$

ce qui revenait à dire que Λ_{Mg} variait linéairement avec

$$\frac{c_{\text{SO}^4}}{c_{\text{SO}^4} + c_{\text{CO}^3_{\text{H}}}} = x. \text{ Les résultats des mesures sont con-}$$

signés dans les trois tableaux ci-dessous :

a) Mélanges pour lesquels $c = 20$ milliégq/litre -

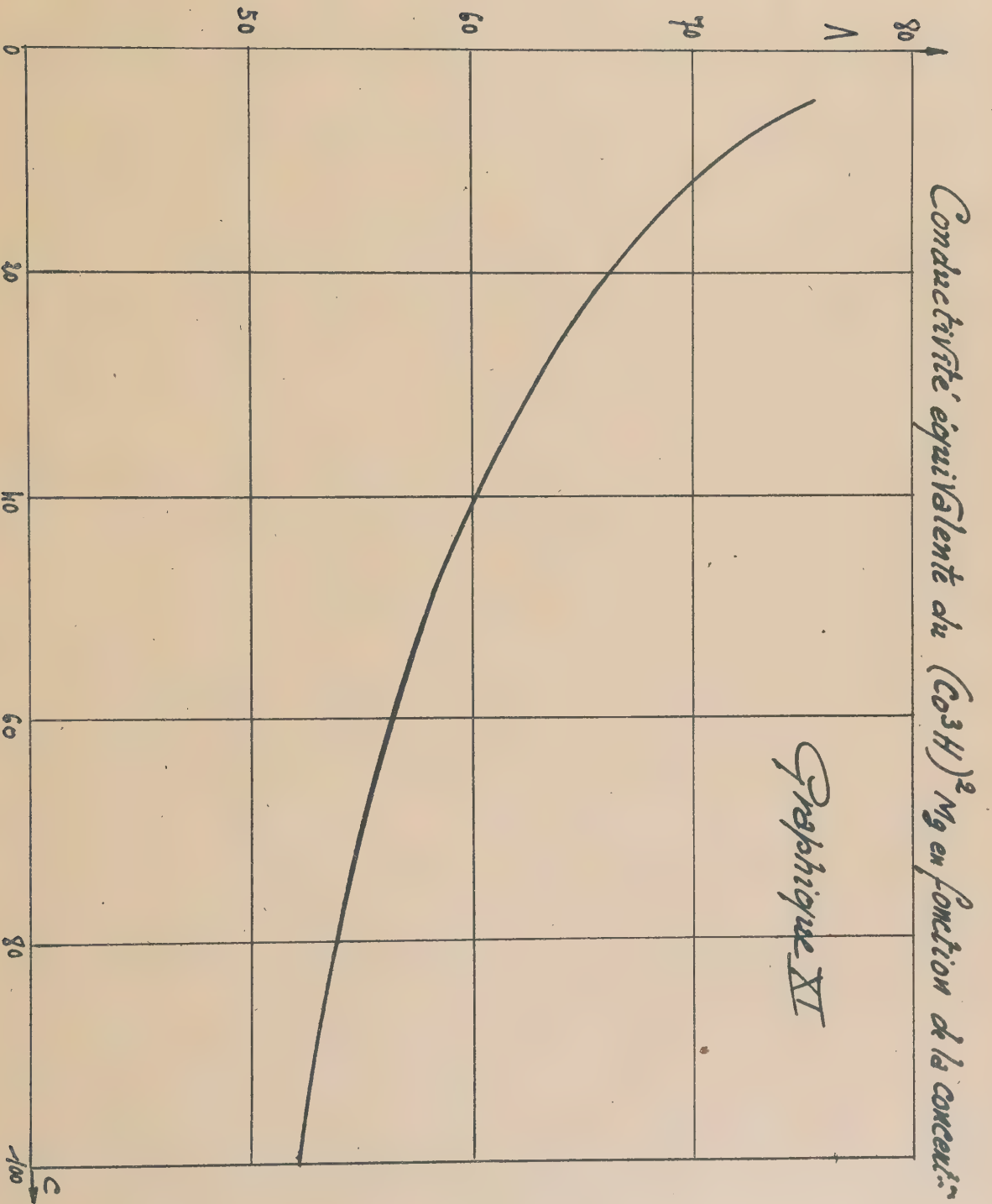
SO^4_{Mg} 20 mil. éq.l. v.en.cc.	$(\text{CO}^3_{\text{H}})^2_{\text{Mg}}$ 20 mil.éq l. vol. en cc.	$\Lambda \cdot 10^5$	$\frac{1}{2} \Lambda \cdot 10^5$	$c_{\text{CO}^3_{\text{H}}} \times 7,26$ + $c_{\text{SO}^4} \times 9,2$	x	Λ_{Mg}
100	0	133,28	66,64	92	1	- 25,36
80	20	131,92	65,96	88,12	0,8	- 22,16
60	40	131,16	65,58	84,24	0,6	- 18,66
40	60	131,26	65,63	80,36	0,4	- 14,73
20	80	131,69	65,84	76,48	0,2	- 10,64
0	100	133,00	66,50	72,60	0	- 6,10

$$\Lambda_{\text{SO}^4} = 92$$

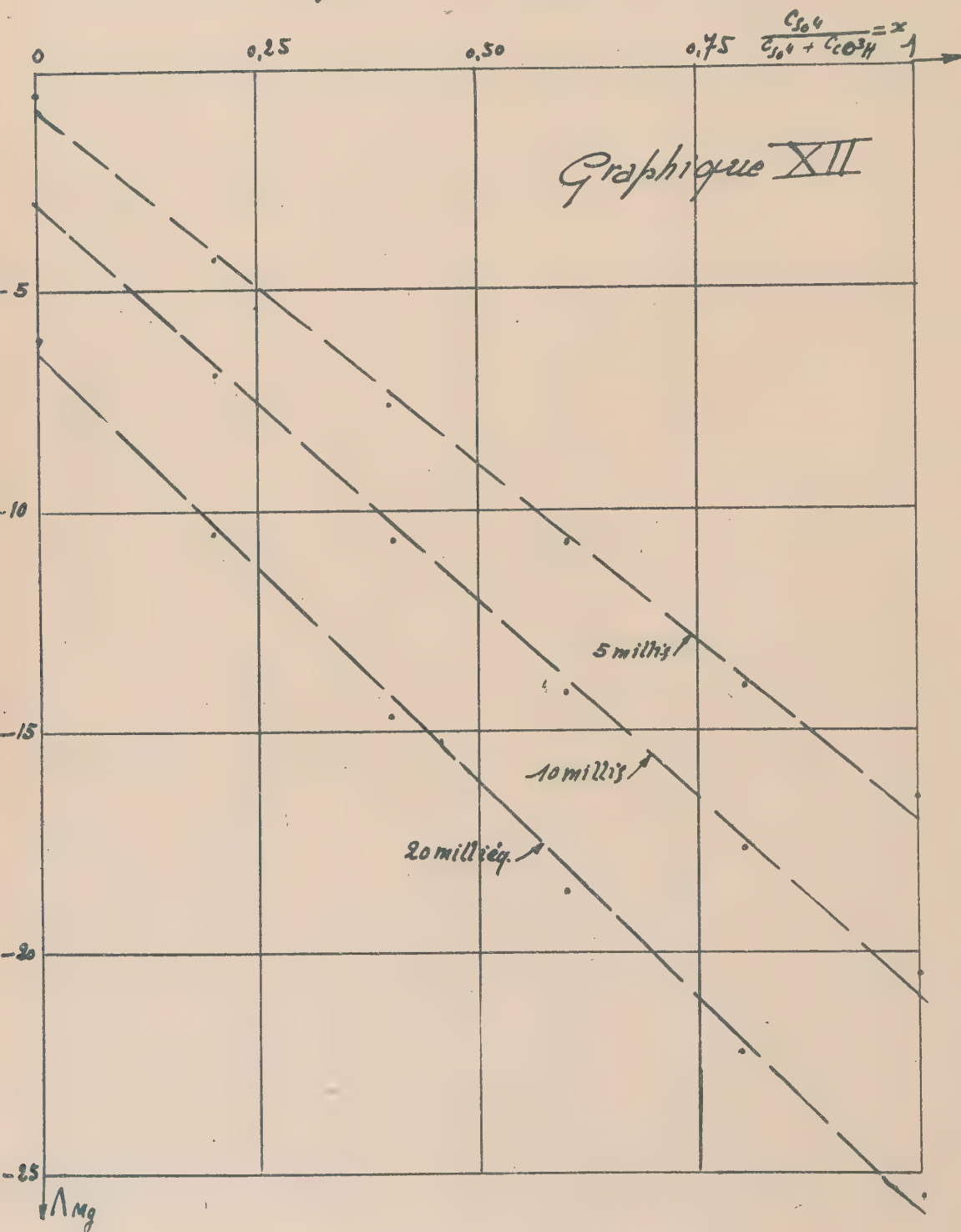
cf. graphique XII,

$$\Lambda_{\text{CO}^3_{\text{H}}} = 72,6$$

p. 140 ter.



Variation de Λ_{Mg} pour les mélanges $SO_4Mg-(CO_3H)^2Mg$



b) Mélanges pour lesquels c = 10 milliég/litre -

$$\Lambda_{\text{CO}_3\text{H}} = 74,6$$

$$\Lambda_{\text{SO}_4} = 96,8$$

cf. graphique XII, page 140 ter.

$\text{SO}_4\text{Mg}/20$ mil.ég.l. v. en cc	$(\text{CO}_3\text{H})_2$ 10 mil. ég.l. v.en.cc	$\Lambda.10^5$	$c_{\text{CO}_3\text{H}} \times 7,46$ + $c_{\text{SO}_4} \times 9,68$	$\frac{c_{\text{SO}_4}}{c_{\text{SO}_4} + c_{\text{CO}_3\text{H}}} = x$	Λ_{Mg}
100	0	76,25	96,80	1	- 20,55
80	20	74,61	92,36	0,8	- 17,75
60	40	73,57	87,92	0,6	- 14,35
40	60	72,54	83,48	0,4	- 10,94
20	80	71,95	79,04	0,2	- 7,09
0	100	71,74	74,60	0	- 2,94

c) Mélanges pour lesquels c = 5 milliég/litre -

cf. graphique XII, page 140 ter.

$\text{SO}_4\text{Mg}/5$ mil.ég. l. vol. en cc.	$(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Mg}$ 5 mil.ég. l. vol.en cc.	$\Lambda.10^5$	$2\Lambda.10^5$	α	$\frac{c_{\text{SO}_4}}{c_{\text{SO}_4} + c_{\text{CO}_3\text{H}}} = x$	Λ_{Mg}
100	0	419,4	83,98	100,60	1	- 16,62
80	20	408,2	81,64	95,66	0,8	- 14,02
60	40	399,8	79,96	90,72	0,6	- 10,76
40	60	390,3	78,06	85,78	0,4	- 7,72
20	80	382,6	76,52	80,84	0,2	- 4,34
0	100	376,5	75,30	75,90	0	- 0,60

Un examen du graphique XII, permet de se rendre compte que la variation de Λ_{Mg} en fonction de x est très sensiblement linéaire.

Conclusions générales -

Donc dans tous les mélanges calciques ou magnésiens, contenant des ions SO_4^{4-} , CO_3H^- , Cl^- , le paramètre du Ca ou du Mg se calculera d'après la formule générale suivante :

$$\Lambda = \frac{\Lambda_1 c_1 + \Lambda_2 c_2 + \Lambda_3 c_3}{c_1 + c_2 + c_3}$$

avec :

$$\Lambda = \Lambda_{\text{Ca}} \text{ ou } \Lambda_{\text{Mg}}$$

$$\Lambda_1 = \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{Cl}} \text{ ou } \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{Cl}}$$

$$\Lambda_2 = \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{SO}_4} \text{ ou } \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{SO}_4}$$

$$\Lambda_3 = \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{CO}_3\text{H}} \text{ ou } \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{CO}_3\text{H}}$$

$$\text{et } c_1 + c_2 + c_3 = c$$

$$c_1 = c_{\text{Cl}}$$

$$c_2 = c_{\text{SO}_4}$$

$$c_3 = c_{\text{CO}_3\text{H}}$$

On verra ultérieurement que ces paramètres, ainsi calculés, fournissent une bonne approximation pour la vérification de la conductivité de mélanges calciques et magnésiens complexes, tels qu'on les rencontre dans certaines Eaux Minérales.

Paramètres de Ca.

	Λ_0	0,01	0,5	1	5	10	50	80	100	210
So^4Ca		114,9	109,3	104,3	85,9	77,7				
$-\text{So}^4\text{Na}$	112,1	110,5	108,3	106,7	100,8	96,8				
$\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{So}^4}$		+ 4,4	+ 1,0	- 2,4	-14,9	-19,1		- 36	-37,4	-45,6

	Λ_0	0,01	0,5	1	5	10	50	100	500	1000
CaCl^2	117	115	113,3	112	106,7	103,4	93,4	88,2	74,9	67,5
$-\text{NaCl}$	109	108,1	107,2	106,5	103,8	102	95,7	92	80,9	74,3
$\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{Cl}}$	+ 8	+ 6,9	+ 6,1	+ 5,5	+ 2,9	+ 1,4	- 2,3	- 4,2	- 6	- 6,8

					5	10	15	20	80
$(\text{Co}^3\text{H})^2\text{Ca}$					79,7	74,49	72	69,75	
$-\text{Co}^3\text{HNa}$						74,6	73,3	72	
$\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{Co}^3\text{H}}$						-0,11	- 1,3	-2,25	-13,7



Paramètres de Mg.

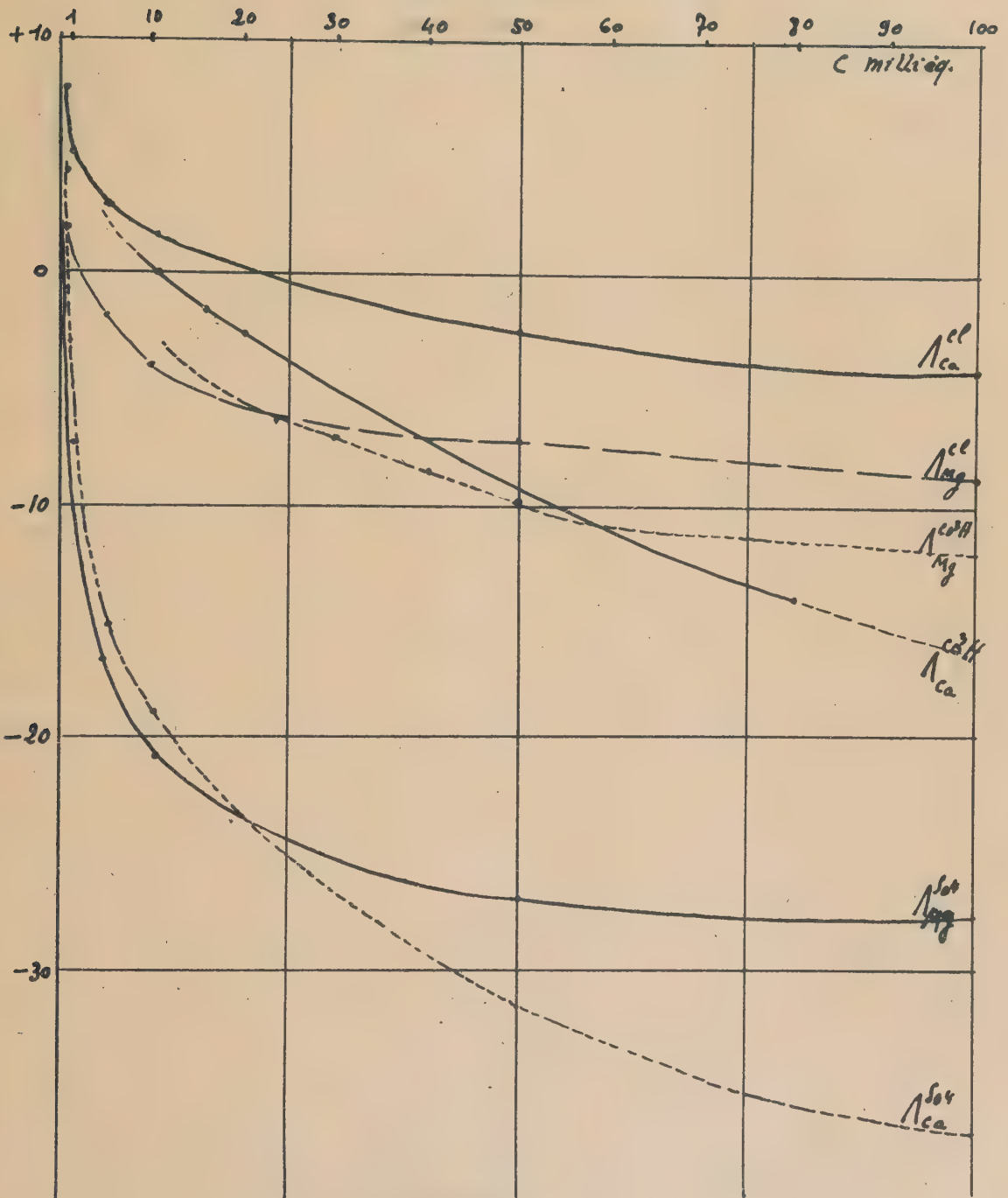
	Λ_0	0,01	0,5	1	5	10	50	100	500	1000
$\text{So}^4 \text{Mg}$	114,1	109,9	104,2	99,9	84,5	76,1	56,9	49,8		
$\text{So}^4 \text{Na}^2$	112,1	110,5	108,3	106,7	100,8	96,8	83,9	78,4		
$\Lambda_{\text{Mg}}^{\text{So}^4}$	2	- 0,6	- 4,1	- 6,8	-16,3	-20,7	-27,0	-28,6		

	Λ_0	0,01	0,5	1	5	10	50	100	500	1000
Mgcl^2	111	109,4	107,7	106,3	101,3	98,1	88,5	83,4	69,5	61,4
Nacl	109	108,1	107,2	106,5	103,8	102	95,7	92,0	80,9	74,3
$\Lambda_{\text{Mg}}^{\text{cl}}$	+ 2	+ 1,3	+ 0,5	- 0,2	- 2,5	- 3,9	- 7,2	- 8,6	-11,4	-12,9

	Λ_0	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100	
$(\text{co}^3\text{H})^2 \text{Mg}$			71,8		66,4	62,8	60,2	58	56,3	54	52,3	
$\text{co}^3\text{H Na}$			74,6	73,3	72	70,1	68,7	67,7	66,9	65,5	64,3	
$\Lambda_{\text{Mg}}^{\text{co}^3\text{H}}$			-2,8		-5,6	-7,3	-8,5	-9,7	-10,6	-11,5	- 12	



Graphique XIII



CHAPITRE VI

VÉRIFICATION de la CONDUCTIVITÉ de SOLUTIONS SALINES COMPLEXES de COMPOSITIONS ANALOGUES A CELLES DES EAUX MINÉRALES

Pour éprouver la méthode de calcul définie précédemment, j'ai préparé des solutions salines complexes, dont la composition était analogue à celle de certaines Eaux Minérales, mesuré leurs conductivités, et comparé les conductivités expérimentales aux conductivités calculées.

1/- Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source Hopital (Vichy) -

L'analyse chimique de la source Hopital (38) avait donné les résultats suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{m} = \text{poids en mg/litre} \\ \underline{a} = \text{poids atomique de l'élément} \\ \underline{c} = \text{concentration en milliéquivalents/litre} \\ c_t = \text{concentration totale en milliéquivalents/litre} \end{array} \right.$$

ions	m	a	c	c _t
K	96,8	39	2,49	91,83
Na	1878	23	81,5	
$\frac{1}{2}$ Ca	157	20	7,85	
$\frac{1}{2}$ SO ⁴	181,2	48	3,76	93,46
Cl	345,8	35,5	9,70	
CO ³ H	4880	61	80	

J'ai alors réalisé le mélange dont la composition est donnée dans le tableau ci-dessous :

ions	m	a	c	c _t
K	117	39	3	94
Na	1909	23	83	
$\frac{1}{2}$ Ca	160	20	8	
$\frac{1}{2}$ SO ⁴	192	48	4	94
Cl	355	35,5	10	
CO ³ H	4880	61	80	

Ce mélange est facile à fabriquer en utilisant les solutions titrées suivantes :

- | | | |
|------------------------------------|-------------------|----------------------|
| 1) CO ³ HNa | 200 milliég/litre | soit x _{cc} |
| 2) SO ⁴ Na ² | 20 milliég/litre | soit y _{cc} |
| 3) SO ⁴ Ca | 20 milliég/litre | soit z _{cc} |
| 4) CaCl ² | 20 milliég/litre | soit u _{cc} |
| 5) KCl | 200 milliég/litre | soit v _{cc} |
| 6) Eau | 200 milliég/litre | soit a _{cc} |

On pose :

$$x + y + z + u + v + a = 200 \text{ cc.}$$

$$[\text{Na}] \quad 83 = \frac{(x \times 200) + (y \times 20)}{200} = x + \frac{y}{10}$$

$$[\text{SO}^4] \quad 4 = \frac{y + z}{10} \qquad [\text{K}] \quad 3 = v$$

$$[\text{Ca}] \quad 8 = \frac{z + u}{10} \qquad [\text{CO}^3\text{H}] \quad 80 = x$$

Le système d'équations précédent permet de déterminer facilement x, y, z, u, v, a .

Il suffit donc, pour obtenir la solution saline complexe proposée, de mélanger :

$x = 80$ cc	de	CO^3HNa	200 milliég/litre
$y = 30$ cc	de	SO^4Na^2	20 milliég/litre
$z = 10$ cc	de	SO^4Ca	20 milliég/litre
$u = 70$ cc	de	CaCl^2	20 milliég/litre
$v = 3$ cc	de	KCl	200 milliég/litre
$a = 7$ cc		Eau	

Les résultats du calcul et de la mesure de la conductivité sont consignés dans le tableau suivant :

Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source Hopital (Vichy) (38).

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 640,5$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 638,5$$

	m	a	c		c_t	Λ	$\Lambda_{-\frac{c}{10}}$
K			3			20	6
Na			83	94		0	
$\frac{1}{2}$ Ca			8			- 15,29	- 12,23
$\frac{1}{2}$ Mg					94		
$\frac{1}{2}$ SO^4			4			78,9	31,56
Cl			10	94		92,4	92,4
CO^3H			80			65,1	520,8

$$\Sigma = 638,5$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(10 \times 4,05) + (4 \times 37,2) + (80 \times 15,6)}{94} = - 15,29$$

2/- Solution saline complexe de composition analogue à celle de Vittel Grande Source (40) -

a) Analyse chimique de Vittel Grande Source -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c_t</u>
Na	5	23	0,174	15
$\frac{1}{2}$ Ca	225	20	11,25	
$\frac{1}{2}$ Mg	38	12	3,16	
$\frac{1}{2}$ SO ⁴	376	48	7,85	15
Cl	31	35,5	0,875	
CO ³ H	397	61	6,50	

b) Mélange réalisé -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c_t</u>
Na	4,6	23	0,20	15
$\frac{1}{2}$ Ca	230	20	11,50	
$\frac{1}{2}$ Mg	39,60	12	3,30	
$\frac{1}{2}$ SO ⁴	372	48	7,75	15
Cl	32,2	35,5	0,85	
CO ³ H	390,4	61	6,40	

Je me suis servi des solutions titrées suivantes :

- | | | |
|--|------------------|-----------------------------|
| 1) SO ⁴ Ca | 20 milliég/litre | soit x _{cc} = 77,5 |
| 2) (CO ³ H) ² Ca | 20 milliég/litre | soit y _{cc} = 31 |
| 3) (CO ³ H) ² Mg | 20 milliég/litre | soit z _{cc} = 33 |
| 4) NaCl | 20 milliég/litre | soit u _{cc} = 2 |
| 5) CaCl ² | 20 milliég/litre | soit v _{cc} = 6,5 |
| 6) Eau | 20 milliég/litre | soit a _{cc} = 50 |

c) Résultats - Solution saline complexe de composition analogue à celle de Vittel Grande Source -

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 111,1$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 110,16$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K							
Na			0,20				
$\frac{1}{2}$ Ca			11,5	15		- 11,77	- 13,55
$\frac{1}{2}$ Mg			3,3			- 13,91	- 4,59
					15		
$\frac{1}{2}$ SO ⁴			7,75			94	72,85
Cl			0,85	15		100,5	8,54
CO ³ H			6,40			73,3	46,91

$$\Sigma = 110,16$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{-(7,85 \times 21,4) + (0,875 \times 0,6) - (6,5 \times 1,4)}{15}$$

$$= - 11,77$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{-(7,85 \times 22,5) + (0,875 \times 4,8) + (6,5 \times 4,3)}{15}$$

$$= - 13,91$$

3/- Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source "Vittel Magic" -

a) Analyse chimique de Vittel Magic - (40)

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	c_t
$\frac{1}{2} \text{Ca}$	133	20	6,65	#9,40
$\frac{1}{2} \text{Mg}$	33	12	2,74	
$\frac{1}{2} \text{SO}_4$	130	48	2,71	
$\frac{2}{2} \text{CO}_3\text{H}$	411,75	61	6,75	

b) Mélange réalisé -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	c_t
$\frac{1}{2} \text{Ca}$	135,	20	6,75	9,40
$\frac{1}{2} \text{Mg}$	33	12	2,75	
$\frac{1}{2} \text{SO}_4$	127,2	48	2,65	
CO_3H	411,75	61	6,75	

Je me suis servi des solutions titrées suivantes :

- | | | | |
|---------------------------------------|------------------|----------------------|---|
| 1) $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Ca}$ | 20 milliég/litre | soit $x_{cc} = 40$ | } |
| 2) $(\text{CO}_3\text{H})^2\text{Mg}$ | 20 milliég/litre | soit $y_{cc} = 27,5$ | |
| 3) SO_4Ca | 20 milliég/litre | soit $z_{cc} = 26,5$ | |
| 4) Eau | 20 milliég/litre | soit $a_{cc} = 106$ | |

$$x + y + z + a = 200 \text{ cc.}$$

c) Résultats - Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source "Vittel Magic" (40) -

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 70,30$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 70,68$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda^{-\frac{c}{10}}$
K							
Na							
$\frac{1}{2}$ Ca			6,65	9,40	9,40	- 5,05	- 3,35
$\frac{1}{2}$ Mg			2,75			- 7,61	- 2,09
$\frac{1}{2}$ SO ⁴			2,65	9,40	9,40	97	25,70
Cl							
CO ³ H			6,75			74,7	50,42

$$\Sigma = 70,68$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(2,65 \times 18,8) + (6,75 \times 0,2)}{9,4} = - 5,05$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(2,65 \times 20,4) + (6,75 \times 2,6)}{9,4} = - 7,61$$

4/- Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source Vittel Impériale -

a) Analyse chimique de Vittel Impérial (40) -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	c_t
$\frac{1}{2}$ Ca	124	20	6,20	# 9,20
$\frac{1}{2}$ Mg	36	12	3	
$\frac{1}{2}$ SO ⁴	112	48	2,34	# 9,20
CO ³ H	408	61	6,7	

b) Mélange réalisé -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c_t</u>
1/2 Ca	124	20	6,20	9,20
1/2 Mg	36	12	3	
1/2 SO ⁴	115,2	48	2,4	9,20
CO ³ H	408,7	61	6,7	

Je me suis servi des solutions titrées suivantes :

- | | | |
|--|------------------|----------------------------|
| 1) (CO ³ H) ² Ca | 20 milliég/litre | soit x _{cc} = 38 |
| 2) (CO ³ H) ² Mg | 20 milliég/litre | soit y _{cc} = 30 |
| 3) SO ⁴ Ca | 20 milliég/litre | soit z _{cc} = 24 |
| 4) Eau | 20 milliég/litre | soit a _{cc} = 108 |

$$x + y + z + a = 200 \text{ cc.}$$

c) Résultats - Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source Vittel Impériale (40) -

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 69$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 69,24$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		<u>c_t</u>	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K							
Na							
1/2 Ca			6,20	9,20	9,20	- 4,63	- 2,87
1/2 Mg			3			- 7,07	- 2,82
1/2 SO ⁴			6,8	9,20	9,20	74,8	50,86
Cl							
CO ³ H			2,4			97,4	23,37

$$\Sigma = 69,24$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(2,4 \times 18,6) + (6,8 \times 0,3)}{9,2} = - 4,63$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(2,4 \times 20,2) + (6,8 \times 2,4)}{9,2} = - 7,07$$

5/- Solution saline complexe de composition analogue
à celle de la Source Miraton Sainte-Anne (Chatel-Guyon) -

a) Analyse chimique de la Source Miraton Sainte-Anne
(Chatel-Guyon) (41) -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c_t</u>
K	150	39	3,8	#107
Na	895	23	38,9	
1/2 Ca	651	20	32,5	
1/2 Mg	390	12	32,5	
1/2 SO ⁴	334	48	7,95	
Cl	2280	35,5	64,3	
CO ³ H	2065	61	33,2	

B) Mélange réalisé -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c_t</u>
K	117	39	3	105
Na	874	23	38	
1/2 Ca	640	20	32	
1/2 Mg	384	12	32	
1/2 SO ⁴	336	48	7	105
Cl	2272	35,5	64	
CO ³ H	2074	61	34	

Je me suis servi des solutions titrées suivantes :

1) $(\text{CO}^3\text{H})^2\text{Mg}$	100 milliég/litre	soit $x_{\text{cc}} = 32$
2) SO^4Na^2	100 milliég/litre	soit $y_{\text{cc}} = 7$
3) CO^3HNa	100 milliég/litre	soit $z_{\text{cc}} = 2$
4) Cl^2Ca	100 milliég/litre	soit $u_{\text{cc}} = 32$
5) KCl	100 milliég/litre	soit $v_{\text{cc}} = 3$
6) NaCl	200 milliég/litre	soit $w_{\text{cc}} = 14,5$
7) Eau		$a_{\text{cc}} = 9,5$

avec : $x + y + z + u + v + w + a = 100 \text{ cc.}$

c) Résultats - Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source Miraton Sainte-Anne (Chatel-Guyon) (41) -

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 801,98$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 798,27$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda - \frac{c}{10}$
K			3			20,2	6,06
Na			38	105			
1/2 Ca			32			- 10,63	- 34,01
1/2 Mg			32			- 11,2	- 35,84
				105			
1/2 SO^4			7			78	54,60
Cl			64	105		91,9	588,16
CO^3H			34			64,5	219,30

$$\Sigma = 798,27$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(7 \times 37,7) + (64 \times 4,4) + (34 \times 16,8)}{105} = - 10,63$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(7 \times 28,8) + (64 \times 8,8) + (34 \times 12,1)}{105} = - 11,2$$

6/- Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source Saint-Mart (Royat) -

a) Analyse chimique de la Source Saint-Mart (42) -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c_t</u>
K	109	39	2,8	
Na	952	23	41,4	
1/2 Ca	243	20	12,1	
1/2 Mg	118	12	9,8	
1/2 SO ⁴	105	48	2,2	#66
Cl	923	35,5	26	
CO ³ H	2307	61	37,8	

b) Mélange réalisé -

ions	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>	<u>c_t</u>
K	109	39	2,8	66
Na	949,9	23	41,3	
1/2 Ca	242	20	12,1	
1/2 Mg	117,6	12	9,8	
1/2 SO ⁴	105,6	48	2,2	66
Cl	923	35,5	26	
CO ³ H	2307	61	37,8	

Je me suis servi des solutions titrées suivantes :

- | | | |
|--|-------------------|----------------------------|
| 1) (CO ³ H) ² Mg | 100 milliég/litre | soit x _{cc} = 9,8 |
| 2) SO ⁴ Na ² | 100 milliég/litre | soit y _{cc} = 2,2 |
| 3) CO ³ HNa | 100 milliég/litre | soit z _{cc} = 28 |

4) Cl^2Ca	100 milliég/litre	soit $u_{\text{cc}} = 12,1$
5) KCl	100 milliég/litre	soit $v_{\text{cc}} = 2,8$
6) ClNa	100 milliég/litre	soit $w_{\text{cc}} = 11,1$
7) Eau	100 milliég/litre	soit $a_{\text{cc}} = 34$

avec : $x + y + z + u + v + w + a = 100 \text{ cc.}$

c) Résultats - Solution saline complexe de composition analogue à celle de la Source Saint-Mart (Royat) -

$\Lambda_{\text{mesuré}} = 503$
 $\Lambda_{\text{calculé}} = 499,51$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K			2,8			20	5,60
Na			41,3			0	
				66			
1/2 Ca			12,1			- 9,03	- 10,92
1/2 Mg			9,8			-10,29	- 10,08
					66		
1/2 SO^4			2,2			81,8	17,99
Cl			26	66		91,3	245,18
CO^3H			37,8			66,6	251,74

$\Sigma = 499,51$

$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{-(2,2 \times 34) + (26 \times 3,2) + (37,8 \times 11,6)}{66} = - 9,03$

$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{-(2,2 \times 27,8) + (26 \times 7,8) + (37,8 \times 11)}{66} = - 10,29$

=====

EXAMEN des RÉSULTATS

J'ai, donc, examiné les conductivités de six mélanges complexes, qui représentent fidèlement l'image d'eaux minérales très différentes : eaux bicarbonatées sodiques (type Vichy), eaux sulfatées calciques simples (type Vittel), eaux bicarbonatées chlorurées sodiques calciques et magnésiennes (type Chatel-Guyon ou Royat). Pour tous ces mélanges, j'ai comparé la conductivité calculée à la conductivité mesurée et l'accord entre ces deux chiffres a toujours été très bon, étant donné que l'écart n'a jamais été supérieur à 1 %. Si l'on se souvient des calculs, faits dans la première partie de ce travail, qui donnent théoriquement la valeur numérique de l'effet de mélange, on peut conclure que les écarts à l'additivité sont toujours plus faibles que ceux qui sont fournis par le calcul. En outre, on peut souligner qu'une concordance à 1 % près, est plus que satisfaisante, vu le grand nombre de manipulations qu'il faut faire pour obtenir de tels mélanges (titrage des solutions, mesure exacte des volumes, etc...). Ces considérations semblent prouver, que le procédé de calcul adopté repose sur des bases solides et que, se plaçant à un autre point de vue, il est assez général, puisqu'il permet le calcul de la conductivité de mélanges aussi différents que les mélanges 1 et 60.

L'étude de la conductivité de tels mélanges a permis de vérifier la validité de la méthode, (j'ai préparé un grand nombre de mélanges analogues, mais je n'ai jugé utile que de publier les plus typiques ; cependant, je dois dire que, dans tous les cas, l'accord entre les deux chiffres a été excellent.)

Il était alors logique d'appliquer le procédé de calcul à la vérification des analyses des eaux minérales naturelles.

Pour ces vérifications, j'ai, surtout, retenu les analyses, publiées par deux laboratoires, celui de l'Institut d'Hydrologie de Clermont-Ferrand.

J'ai, par ailleurs, consulté le très important travail de M. Jacquet (5), qui a mesuré les conductivités de plus de 400 sources d'Eaux Minérales d'Auvergne ; mais malheureusement, je n'ai pu utiliser ces nombres pour mes vérifications, étant donné que les analyses chimiques des sources considérées n'accompagnaient pas les nombres de conductivité.

Voici en conclusions les vérifications que j'ai faites sur une vingtaine d'analyses d'eaux minérales très diverses :

- eaux bicarbonatées, sodiques : bassins de Vichy et de Saint-Yorre ;
- eaux chlorurées, bicarbonatées, sodiques, calciques et magnésiennes : bassins de Royat et de Châtel-Guyon ;
- eaux à la fois sulfatées, calciques et chlorurées sodiques, de forte concentration totale : Alleverd, Brides, St-Gervais, Uriage.

Comme le montre l'examen de ces résultats, les concordances ont, toujours, été bonnes ; il faut entendre par là qu'une différence de 2 à 3 % entre le chiffre calculé et le chiffre mesuré est tout à fait acceptable. Il suffit d'avoir présent à la mémoire que les analyses chimiques d'eaux minérales représentent un travail long et minutieux, qui comporte, pour le moins, six dosages, sur chacun desquels l'erreur commise peut atteindre 0,5 gr., sans que les qualités de sérieux et de technique de l'analyste puissent être mises en doute ; que d'autre part, les mesures de résistivité peuvent, elles aussi, être entachées de quelques erreurs (utilisation d'appareils peu sensibles, variation du coefficient de cuve, variation de la température, eaux minérales en cours de floculation, etc...).

Ce procédé basé sur les paramètres permet une vérification rapide de la conductivité des eaux minérales et ce n'est que lorsque les deux chiffres présentent des discordances supérieures à 5 %, qu'on peut conclure : soit que l'analyse a été mal faite, soit que la résistivité a été mal prise.

Source Chomel - Vichy (38)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 617$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 620$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	96	39	2,46			20	4,92
Na	1901	23	82,65				
1/2 Ca	106	20	5,30	92,36		- 14,73	- 7,80
1/2 Mg	11,5	12	0,95			- 12,30	- 1,16
					91		
1/2 SO ⁴	190	48	3,95			79,2	31,28
Cl	349	35,5	9,85	90,78		92,5	90,92
CO ³ H	4750	61	77			65,2	502,04
							$\Sigma = 620,2$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(3,95 \times 37) + (4 \times 9,83) + (77 \times 12)}{91}$$

$$= - 14,73$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(3,95 \times 28,5) + (8,5 \times 9,83) + (77 \times 12)}{91}$$

$$= - 12,30$$

Source Grande Grille - Vichy (38)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 613$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 621$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	95,2	39	2,44			20	4,88
Na	1889	23	82,13	90,73			
1/2 Ca	105	20	5,25			- 14,79	- 7,76
1/2 Mg	11	12	0,91			- 12,34	- 1,12
					91		
1/2 SO ⁴	189,7	48	3,95			79,2	31,28
Cl	348	35,5	9,80	91,05		92,5	90,65
CO ³ H	4720	61	77,30			65,2	503,9
							$\Sigma = 621$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(3,95 \times 37) + (9,80 \times 4) + (77,30 \times 15)}{91}$$

$$= - 14,79$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(3,95 \times 28,5) + (9,80 \times 8,5) + (77,30 \times 12)}{91}$$

$$= - 12,34$$

Source du Dôme - Vichy (38)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 628$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 623$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>e</u>		c_t	Λ	$\Lambda - \frac{c}{10}$
K	109	39	2,79			14,65	5,58
Na	1925	23	83,69	90,1			
1/2 Ca	55,5	20	2,77			- 14,65	- 4,05
1/2 Mg	10,3	12	0,85			- 13,37	- 1,13
					90		
1/2 SO ⁴	193	48	4,02			79,2	31,83
Cl	389	35,5	10,95	90,05		92,6	101,39
CO ³ H	4520	61	75,08			65,2	489,52

$$\Sigma = 623$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(4,02 \times 37) + (10,95 \times 4) + (75,08 \times 15)}{90}$$

$$= - 14,65$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(4,02 \times 28,5) + (10,95 \times 8,5) + (75,08 \times 12)}{90}$$

$$= - 13,37$$

Source Griffon 156- (St-Yorre) (43)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 547$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 541$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	153	39	3,92			20	7,84
Na	1514	23	65,82	77,17			
1/2 Ca	107	20	5,35				- 7,22
1/2 Mg	25	12	2,08			- 11,71	- 2,43
					77,5		
1/2 SO ⁴	131	48	2,73			80,6	22
Cl	294	35,5	8,29	78,03		93,5	77,51
CO ³ H	4088	61	67,01			66,2	443,60

$$\Sigma = 541$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(2,73 \times 35,8) + (8,29 \times 3,8) + (67,01 \times 13,7)}{77,5}$$

$$= - 13,5$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(2,73 \times 28,2) + (8,29 \times 8,1) + (67,01 \times 11,4)}{77,5}$$

$$= - 11,71$$

Source La Préférable - (St-Yorre) (44)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 357$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 358$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	108	39	2,8			20	5,6
Na	1005	23	43,6				
				49,9			
1/2 Ca	55	20	2,8			- 8,66	- 2,42
1/2 Mg	9	12	0,7			- 9,87	- 0,69
					49,7		
1/2 SO ⁴	103	48	2,1			84,7	17,78
Cl	191	35,5	5,4	49,6		96	51,84
CO ³ H	2565	61	42,1			68	286,28

$$\Sigma = 358,3$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(2,1 \times 30,6) + (5,4 \times 2,2) + (42,1 \times 8,4)}{49,6}$$

$$= - 8,66$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(2,1 \times 26,7) + (5,4 \times 7) + (42,1 \times 9,4)}{49,6}$$

$$= - 9,87$$

Source Blaise Pascal, Graviers St-Sylvestre

Bassin de St-Yorre (45)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 595$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 608$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	180	39	4,6			20	9,2
Na	1783	23	77,5			0	0
				88,4			
1/2 Ca	112	20	5,6			14,51	8,12
1/2 Mg	9	12	0,7			12,03	0,84
					88,5		
1/2 SO ⁴	152	48	3,2			79,5	25,44
Cl	336	35,5	9,6	88,5		92,7	89,00
CO ³ H	4617	61	75,7			65,3	493,50

$$\Sigma = 608$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(3,2 \times 36,8) + (9,6 \times 4) + (75,7 \times 14,9)}{88,5}$$

$$= 14,51$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(3,2 \times 28,6) + (9,6 \times 8,4) + (75,7 \times 11,8)}{88,5}$$

$$= 12,03$$

Source Riche - Hauterive (46)

Bassin de Vichy

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 623$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 617$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	185	39	4,74			20	9,28
Na	1732	23	75,36				
				90,96			
1/2 Ca	194	20	9,70			- 14,67	-14,22
1/2 Mg	14	12	1,16			- 12,24	- 1,41
					91		
1/2 SO ⁴	172	48	3,98			79,3	28,54
Cl	332	35,5	9,35	91,05		92,6	86,58
CO ³ H	4741	61	77,72			65,3	507,51

$$\Sigma = 617$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(37 \times 3,58) + (4 \times 9,35) + (77,72 \times 15)}{91}$$

$$= - 14,67$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(3,58 \times 28,5) + (8,5 \times 9,35) + (77,72 \times 12)}{91}$$

$$= - 12,24$$

Source Eugénie - Royat (42)

=====

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 524$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 516$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	133	39	3,4	70,5		20	6,8
Na	1005	23	43,6			0	0
1/2 Ca	262	20	13,1			14	18,4
1/2 Mg	125	12	10,4			13,1	13,6
					70		
1/2 SO ⁴	106	48	2,2	69,6		81,4	17,9
Cl	976	35,5	27,5			94	258,50
CO ³ H	2428	61	39,9			66,5	265,30

$$\Sigma = 516$$

$$\Lambda_{Ca} = \frac{(2,2 \times 34,7) + (27,5 \times 3,4) + (66,4 \times 12,3)}{70}$$

$$= 14,09$$

$$\Lambda_{Mg} = \frac{(2,2 \times 28) + (27,5 \times 7,9) + (66,4 \times 11,2)}{70}$$

$$= 13,1$$

Source St-Mart ~ Royat (42)
=====

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 495$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 499,4$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	109	39	2,8			20	5,6
Na	952	23	41,4	66		0	0
1/2 Ca	243	20	12,1			- 9,03	- 10,92
1/2 Mg	118	12	9,8			-10,29	- 10,08
					66		
1/2 SO ⁴	105	48	2,2			81,8	17,99
Cl	923	35,5	26	66		94,3	245,1
CO ³ H	2307	61	37,8			66,6	251,7

$$\Sigma = 499,4$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(2,2 \times 34) + (26 \times 3,2) + (37,8 \times 11,6)}{66}$$

$$= - 9,03$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(2,2 \times 27,8) + (26 \times 7,8) + (37,8 \times 11)}{66}$$

$$= - 10,29$$

Source St-Victor - Royat (42)

=====

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 510$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 511,26$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	123	39	3,2			20	6,4
Na	972	23	42,2				
				68,6			
1/2 Ca	272	20	13,6			= 9,20	= 12,5
1/2 Mg	115	12	9,7			= 10,18	= 9,9
					68		
1/2 SO ⁴	105	48	2,2			81,6	17,95
Cl	962	35,5	27,1	67,5		94,2	255,28
CO ³ H	2335	61	38,2			66,5	254,03

$$\Sigma = 511,26$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(2,2 \times 34,3) + (27,1 \times 3,4) + (38,2 \times 12)}{68}$$

$$= = 9,20$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(2,2 \times 27,8) + (27,1 \times 7,8) + (38,2 \times 11)}{68}$$

$$= = 10,18$$

Source César - Royat (47)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 265.$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 266,7$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		oct	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	53,8	39	1,4			20,2	2,82
Na	381,6	23	16,65				
				34			
1/2 Ca	185,5	20	9,3			- 5,26	- 4,89
1/2 Mg	80,3	12	6,7			- 8,14	- 5,45
					34,5		
1/2 SO ⁴	64,2	48	1,3			87,2	11,33
Cl	363	35,5	10,2	34,9		97,4	99,34
CO ³ H	1427	61	23,4			69,9	163,56

$$\Sigma = 266,7$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(1,3 \times 28) + (10,2 \times 1,4) + (23,4 \times 5,6)}{34,5}$$

$$= - 5,26$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(1,3 \times 25,5) + (10,2 \times 6,4) + (23,4 \times 7,8)}{34,5}$$

$$= - 8,14$$

Source Ste-Alyre (Fontaine pétrifiante)

Clermont-Ferrand (42)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 422$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 414,1$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		<u>c_t</u>	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	61	39	1,6			20	3,20
Na	675	23	29,4			0	
				57,5			
1/2 Ca	362	20	18,1			= 8,6	= 15,56
1/2 Mg	101	12	8,4			= 10	= 8,4
					57,6		
1/2 SO ⁴	66	48	1,4			829	11,60
Cl	568	35,5	16	57,7		95,1	152,16
CO ³ H	2459	61	40,3			67,3	271,12

$$\Sigma = 414,1$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{Ca}} &= \frac{(1,4 \times 32,6) + (16 \times 2,8) + (40,3 \times 10,1)}{57,7} \\ &= 8,62 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{Mg}} &= \frac{(1,4 \times 27,4) + (16 \times 7,5) + (40,3 \times 10,5)}{57,7} \\ &= 10,07 \end{aligned}$$

Source Miraton - Châtel-Guyon

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 802$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 800,57$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda - \frac{c}{10}$
K	150	39	3,8			19,9	7,56
Na	895	23	38,9				
				107,7			
1/2 Ca	651	20	32,5			- 10,6	- 34,45
1/2 Mg	390	12	32,5			- 10,95	- 35,58
					107,5		
1/2 SO ⁴	334	48	7			77,8	54,46
Cl	2280	35,5	64,3	107		91,8	590,27
CO ³ H	2065	61	33,9			64,4	218,31

$$\Sigma = 800,57$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(7 \times 37,7) + (64,3 \times 4,4) + (33,9 \times 17,5)}{107,5}$$

$$= - 10,6$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(7 \times 28,8) + (64,3 \times 8,8) + (33,9 \times 12,1)}{107,5}$$

$$= - 10,95$$

Source Suzanne - Châtel-Guyon (48)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 710$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 714$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	87	39	2,23			20	4,46
H ₂	781	23	33,9			0	
1/2 Ca	627	20	31,4	96,8		- 11,06	- 34,72
1/2 Mg	343	12	28,6			- 11,27	- 32,23
					96,7		
1/2 O ⁴	307	48	6,4			78,6	50,30
Cl	1836	35,5	51,6	96,8		92,2	475,75
CO ₂	2358	61	38,6			65	250,9

$$\Sigma = 714,4$$

$$\Lambda_{Ca} = \frac{(6,4 \times 22,4) + (51,6 \times 4,2) + (38,6 \times 15,9)}{96,7}$$

$$= 11,06$$

$$\Lambda_{Mg} = \frac{(6,4 \times 28,6) + (51,6 \times 6,9) + (38,6 \times 12)}{96,7}$$

$$= 11,27$$

Source Germaine - Châtel-Guyon (48)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 820$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 806$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		<u>o</u> _t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	102	39	2,61			20	5,22
Na	895	23	38,9				0
				109,51			
1/2 Ca	702	20	35,1			11,52	40,43
1/2 Mg	395	12	32,9			11,39	37,47
					109,6		
1/2 SO ⁴	339	48	7,06			77,6	54,78
Cl	2141	35,5	60	109,66		91,8	550,8
CO ³ H	2613	61	42,6			64,2	273,49

$$\Sigma = 806,39$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(7,06 \times 37,7) + (60 \times 4,4) + (42,6 \times 17,8)}{109,6}$$

$$= 11,52$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(7,06 \times 28,8) + (60 \times 8,2) + (42,6 \times 12)}{109,6}$$

$$= 11,39$$

Source Les Chanteurs - Le Mont-Dore (49)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 184$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 184,9$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	39	39	1			20	2
Na	358	23	15,6	23,6			
1/2 Ca	86	20	4,3			3,46	1,48
1/2 Mg	33	12	2,7			6,70	1,80
					23,5		
1/2 SO ⁴	39	48	0,8			90,1	7,2
Cl	211	35,5	5,94	23,7		99	58,8
CO ³ H	1028	61	16,8			71,6	120,2

$$\Sigma = 184,92$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(0,9 \times 24,5) + (6 \times 0,5) + (16,8 \times 3,4)}{23,7}$$

$$= 3,46$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(0,9 \times 24) + (6 \times 5,6) + (16,8 \times 6,2)}{23,7}$$

$$= 6,70$$

Source Brissac - Ste-Marguerite (50)

=====

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 707$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 699,60$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	200	39	5,1			20	10,2
Na	1510	23	65,6				
				97,7			
1/2 Ca	298	20	14,9			- 11,89	- 17,71
1/2 Mg	145	12	12,1			- 11,10	- 13,43
					97,6		
1/2 SO ⁴	129	48	2,78			78,5	21,82
Cl	1377	35,5	38,8	97,4		92,2	357,73
CO ³ H	3409	61	55,9			65	340,99

$$\Sigma = 699,60$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(2,78 \times 37,4) + (38,8 \times 4,2) + (55,9 \times 16)}{97,6}$$

$$= - 11,89$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(2,78 \times 28,6) + (38,8 \times 8,6) + (55,9 \times 12)}{97,6}$$

$$= - 11,10$$

Source Chapin - Ste-Marguerite (51)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 735$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 736,9$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	189	39	4,9			20	9,80
Na	1571	23	68,3				
1/2 Ca	308	20	15,4	101		11,28	17,37
1/2 Mg	149	12	12,4			11,02	13,66
					100		
1/2 SO ⁴	132	48	2,8			78,4	21,95
Cl	1432	35,5	40,4	99,4		92,1	372,08
CO ³ H	3548	61	56,2			64,8	364,17

$$\Sigma = 736,97$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(2,8 \times 37,4) + (40,4 \times 4,2) + (56,2 \times 15,2)}{100}$$

$$= 11,28$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(2,8 \times 28,7) + (40,4 \times 8,6) + (56,2 \times 12)}{100}$$

$$= 11,02$$

Allevard (52)

=====

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 244$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 246,9$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	5,8	39	0,2			20,2	4,04
Na	348,8	23	15,2			0	
				29,4			
1/2 Ca	183,3	20	9,2			- 10,4	- 9,56
1/2 Mg	57,2	12	4,8			- 16,88	- 8,10
					-29,5		
1/2 SO ⁴	667,5	48	13,9			88,6	123,15
Cl	336,8	35,5	9,7	29,6		98	95,06
CO ³ H	363	61	6			70,6	42,36

$$\Sigma = 246,9$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(13,9 \times 26,5) + (9,7 \times 1) + (6 \times 4,8)}{29,5}$$

$$= - 10,4$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(13,9 \times 24,9) + (9,7 \times 6) + (6 \times 7,3)}{29,5}$$

$$= - 16,88$$

Brides-les-Bains (52)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 654$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 700,70$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	70	39	1,8			20	3,60
Na	1202	23	52,1				0
				95,2			
1/2 Ca	649	20	32,5			- 23,55	- 76,53
1/2 Mg	105	12	8,8			- 20,06	- 17,65
					95,7		
1/2 SO ⁴	2542	48	53			78,7	417,11
Cl	1226	35,5	34,6	96,1		92,2	319,01
CO ³ H	519	61	8,5			64,9	55,16

$$\Sigma = 700,70$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(53 \times 37,4) + (34,6 \times 4,2) + (8,5 \times 14,9)}{95,7}$$

$$= - 23,55$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(53 \times 28,7) + (34,6 \times 8,6) + (8,5 \times 12)}{95,7}$$

$$= - 20,06$$

Uriage (52)

=====

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 1480$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 1476$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	49,2	39	1,3			20,4	2,65
Na	3383	23	147				
				181,5			
1/2 Ca	473	20	23,6			- 15,4	- 36,34
1/2 Mg	115	12	9,6			- 15,2	- 14,59
					182		
1/2 SO ⁴	2520	48	52,6			74,1	389,76
Cl	4265	35,5	120,3	182,2		89,6	1077,88
CO ³ H	567	61	9,3			61,3	57

$$\Sigma = 1476,36$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(52,6 \times 38,6) + (120,3 \times 4,6) + (9,3 \times 23,7)}{182}$$

$$= - 15,4$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(52,6 \times 29) + (120,3 \times 9,4) + (9,3 \times 12,8)}{182}$$

$$= - 15,2$$

Grande Source - Salins Moutiers (52)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 2110$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 2070,52$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		c_t	Λ	$\Lambda_{\frac{c}{10}}$
K	76	39	1,94			19,2	3,72
Na	4661	23	220			0	
				272,72			
1/2 Ca	774	20	38,7			- 12	- 46,44
1/2 Mg	145	12	12,08			- 13,34	- 16,11
					265		
1/2 SO ⁴	2036	48	42,5			70,69	300,43
Cl	7025	35,5	197,5	256,8		87,5	1728,12
CO ³ H	1033	61	16,8			60	100,80

$$\Sigma = 2070,52$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = \frac{(42,5 \times 39) + (197,5 \times 5) + (16,8 \times 26)}{256,8}$$

$$= - 12$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = \frac{(42,5 \times 29) + (197,5 \times 10) + (16,8 \times 13)}{256,8}$$

$$= - 13,34$$

Saint-Gervais (52)

$$\Lambda_{\text{mesuré}} = 598$$

$$\Lambda_{\text{calculé}} = 608$$

	<u>m</u>	<u>a</u>	<u>c</u>		<u>c_t</u>	Λ	$\Lambda \frac{c}{10}$
K	41	39	1,05			20	2,10
Na	1286	23	56			0	0
				75,93			
1/2 Ca	324	20	16,2			+ 22,4	- 36,35
1/2 Mg	32	12	2,68			- 19,86	- 5,32
					76		
1/2 SO ⁴	2114	48	44			80,6	354,64
Cl	1055	35,5	29,5	76,15		93,6	276,12
CO ³ H	161	61	2,65			66	17,49

$$\Sigma = 608,68$$

$$\Lambda_{\text{Ca}} = - \frac{(44 \times 35,5) + (29,5 \times 3,7) + (2,65 \times 13,1)}{76}$$

$$= - 22,44$$

$$\Lambda_{\text{Mg}} = - \frac{(44 \times 28,2) + (29,5 \times 8,1) + (2,65 \times 11,4)}{76}$$

$$= - 19,86$$

CONCLUSIONS

1 - Un dispositif expérimental complet, permettant la mesure des conductivités a été construit et décrit.

Le pont de mesures est alimenté en courant alternatif par un oscillateur à lampes, qui fournit une fréquence très stable. L'indicateur de zéro est un oscillographe cathodique, qui est, incontestablement, le dispositif qui remplit le mieux cette fonction.

Un thermostat, donnant une précision du 1/50ème de degré, et une cellule de mesure, présentant de faibles variations du coefficient de cuve, ont été décrits également.

2 - Des calculs théoriques, portant sur la théorie de Debye-Hückel et des déterminations expérimentales montrent que la règle d'additivité des conductivités ioniques est respectée, avec une approximation suffisante, pour permettre l'édification d'un système de calcul des conductivités des solutions salines complexes, basé sur cette règle (en réservant, toutefois, le cas des mélanges calciques et magnésiens).

Les paramètres de chaque ion se calculent, très facilement, grâce à la convention, que j'ai adoptée $\Lambda_{Na} \equiv 0$

$$\Lambda_{\text{anion}} = \Lambda_{\text{du sel de Na correspondant}}$$

$$\Lambda_{\text{cation}} = \Lambda_{\text{du chlorure métallique}} - \Lambda_{NaCl}$$

Ces paramètres de chaque ion doivent être déterminés par la concentration totale du mélange et non pour la concentration partielle de chacun des ions.

3 - Cas du bicarbonate

La règle d'additivité s'applique aux mélanges $CO_3^{2-}HNa$, $CO_3^{2-}Na^2$ (Ces mélanges sont obtenus, très simplement, en faisant varier le pH d'une solution de $CO_3^{2-}HNa$ de concentration c). Cette étude, particulièrement intéressante, mène aux conclusions suivantes :

a) Si l'on élève le pH d'une solution de $CO_3^{2-}HNa$ par addition de quantités variables de $NaOH$, en ayant soin de maintenir constante la concentration totale du mélange c_t , les nouvelles valeurs de pH peuvent être calculées théoriquement. Les déterminations expérimentales présentent un bon accord avec les données théoriques.

b) Si l'on abaisse le pH d'une solution de $CO_3^{2-}HNa$ (concentration c_1), en la soumettant à un barbotage de CO_2 , la conductivité ne varie que fort peu, la concentration finale de la solution c_f étant très voisine de la concentration initiale c_1 .

Pour l'application à la vérification de la conductivité des eaux minérales, il y a donc lieu de prendre, comme $\Lambda_{\text{CO}^3\text{H}}$, le chiffre donné par la conductivité de CO^3HNa pour la concentration totale de l'eau minérale. (Les eaux minérales sont, en effet, saturées de CO^2 à l'émergence et leur pH oscille entre 6,8 et 7). Le cas de CO^3H n'est donc pas à distinguer spécialement.

c) Le dosage d'un mélange CO^3HNa , CO^3Na^2 (en solution diluée de l'ordre de $\frac{N}{10}$) est possible grâce à deux mesures physiques rapides :

{ mesure du pH,
{ mesure de la conductivité

4 - Cas exceptionnels

Quelques complications surgissent pour la détermination des paramètres du Ca : Λ_{Ca} et Λ_{Mg} dans les mélanges. J'ai démontré que, pour le Ca ou le Mg, il fallait considérer trois paramètres du type :

$$\Lambda_{\text{Ca}}^{\text{cl}}, \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{so}^4}, \Lambda_{\text{Ca}}^{\text{co}^3\text{H}} \text{ ou } \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{cl}}, \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{so}^4}, \Lambda_{\text{Mg}}^{\text{co}^3\text{H}}$$

et prouvé, expérimentalement, que, dans un mélange calcique ou magnésien, comportant, en outre, les ions Cl , SO^4 , CO^3H , le paramètre du Ca ou du Mg était donné par la formule simple suivante :

$$\Lambda_{\text{Ca ou Mg}} = \frac{\Lambda_1 C_1 + \Lambda_2 C_2 + \Lambda_3 C_3}{C_1 + C_2 + C_3}$$

avec $\Lambda_1 = \Lambda_{Ca ou Mg}^{Cl}$, $\Lambda_2 = \Lambda_{Ca ou Mg}^{SO_4}$, $\Lambda_3 = \Lambda_{Ca ou Mg}^{CO_3H}$

$$c_1 = c_{Cl} \quad c_2 = c_{SO_4} \quad c_3 = c_{CO_3H}$$

(Les concentrations c étant, toujours, exprimées en milliéquivalents).

5 - J'ai vérifié, sur des solutions salines complexes et sur de nombreuses analyses d'eaux minérales, la validité de la méthode de calcul.

=====

B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) Journ. off. 10 mai 1930. art. 4, § 1er
Journ. off. 20 oct 1937.
- (2) Diénert, C.R.A.S. 17 juin 1912.
Diénert et A. Guillerd, C.R.A.S. 3 juin 1912.
- (3) A. Guillerd, Ann. Inst. Hydr. et climat.,
XIII, 2, n° 48, p. 131 - 141.
- (4) Kohlrausch et Nipold, Gott. Nach. 1868, 415
Ann. Physik, 1869, 138, 280, 370.
- (4 bis) P. Debye. Sommerfeld - Festschrift, 1928.
P. Debye et E. Hückel. Physik Z, 1923, 24, 185
et 305.
P. Debye et H. Falkenhagen. Physik Z, 1928, 29,
121 et 401.
L. Onsager. Physik Z., 1926, 27, 388 ; 1927, 28,
277.
- (5) Ch. Jacquet - Thèse doctorat-es-sciences,
Paris 1928.
- (6) Scheminsky, Z. physikal. Chem., 1923, 104, 349 ;
1924, 109, 435.
- (7) Vreeland, Phys. Rev. 1908, 27, 286 : Dictionary of
applied Physics, Vol. II, p. 399.
Kraus et Parker, J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44, 2429.

- (8) Ulich, Z. physikal. Chem., 1925, 115, 377.
Burton et Pitt, Phil. Mag., 1928, 5; 939.
Woolcock et Murray Rust, *ibid.*, 1130.
Gehman et Weatherby, *ibid.*, 1929, 7, 567.
Johns et Josephs, J. Amer. Chem. Soc.,
1928, 50, 1049.
Johns et Bollinger, *ibid.*, 1929, 51, 2407.
Götte et Schramck, Z. Elektrochem., 1931, 37, 820.
- (9) Kohlrausch, Ann. Physik., 1880, 11, 653.
Washburn et Parker, J. Amer. Chem. Soc.,
1917, 39, 235.
- (10) Lorenz et Klauer, Z. anorg. Ch., 1924, 136, 121.
G. Beau, Journ. Pharm. et Chim. 16 janv. 1928,
53, 8ème série, T. XXVII.
- (11) Mesures (mai 1943), 8, 71.
Sousa (A. de). Arch. phys. biol. janv. 1939, 15,
254, 257.
- (12) T. Shedlowsky, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52,
1792-1805.
- (13) Grinnell Jones, Karol J. Mysels et Walter Juda
J. Amer. Chem. Soc. 1940, 62, 2919-2922.
- (14) W.F. Luder, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 89.
- (15) C. Marie et R. Marquis, C.R.A.S., 136-1903.
A. Lalande, Les Thermostats pour les températures
moyennes. Act. Sc. et Ind., n° 276, Hermann 1935.

- (16) Kohlrausch, Sitzungsher. K. Akad. Wiss. Berlin, 1901, 1026 ; 1902, 572 ; Proc. Roy. Soc., 1903, 71 A, 338 .
- (17) Schwan (H.) - Francfort. Z. phys., Chem. B. (mars 1943), 53, 168, 77.
T. Shedlowsky, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 1792-1805 .
- (18) Arrhénius, Bihang der Stockholmer Akad, 1883, 8, numéros 13 et 14 .
- (19) F. Kohlrausch et L. Holborn, das Leitvermögen der Elektrolyte, 1916.
- (20) Van't Hoff, Z. physikal Chem., 1887, 1, 481
Phil. Mag., 1886, 26, 81.
- (21) S. Arrhénius, Bih. Svensk Akad. Handl., 8, 1884
et Zs. f. phys. Chem., 1, 1887, p. 631 .
- (22) M. Planck, Ann. d. Phys., 32, 1887. p. 462 ;
Zs. f. phys. Chem., 1, 1887, p. 577 .
- (23) W. Ostwald, Zs. f. phys. Chem., 2, 1888, pp. 36 et 270 ; 3, 1889, pp. 170, 241 et 418 .
- (24) G.N. Lewis et M. Randall, Thermodynamics and the free energy of chemical substances, 1923.
G.N. Lewis, Proc. Amer. Acad., 37, 1901, p. 45 ;
43, 1907, p. 259 ; Zs. f. phys. Chem., 61, 1907, p. 129.
- (25) F. Kohlrausch et M.E. Maltby, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichanstalt, t. 3, p. 156, 1900.

- (26) Ghosh, J. Chem. Soc., 1918, 113, 449, 627, 707, 790.
- (27) S.R. Milner, Phil. Mag., 23, 1912, p. 551 ; 25, 1913, p. 742 ; 35, 1918, p. 214 et 352 ; Trans. Farad. Soc., 15, 1919, p. 148.
- (28) P. Debye et H. Falkenhagen, Phys. Zs., 29, 1928, p. 401.
P. Debye et H. Falkenhagen, Phys. Zs., 29, 1928, p. 121.
- (29) P. Debye et E. Hückel, Phys. Zs., 24, 1923, p. 305.
- (30) Onsager, Phys. Zs., 28, 1927, p. 277.
- (31) Onsager et Fuoss, Journ. Phys. Chem., 36, 1932, p. 2689.
- (32) Bennewitz, Wagner et Kückler, Physik. Z., 30, 623 (1929).
- (33) Bray et Hunt, J. Amer. Chem. Soc., 1911, 33, 781.
- (34) A.K. Smith et R.A. Gortner, J. physic. Chem., 1933, 37, 79-86.
- (35) P. Van Rysselberghe, S.W. Grinnel et J.M. Carlson, J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 336-339.
- (36) International Critical Tables, 1930, 6, 230.
- (37) Documentation numérique :
Recueil de Constantes Physiques, Société française de Physique, 1923.
International Critical Tables, 1930.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques : 18 (Conductibilité des Electrolytes) par R.M. Fuoss et C.A. Kraus (Hermann, Paris, 1937)
Landolt - Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 1905.

- (38) Ann. Inst. Hydr. et Climat., 1925, tome III, n° 3.
- (39) H.S. Harned, S.R. jr. Scholes, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1706-1709.
- (40) Ann. Inst. Hydr. et Climat., janvier-juin 1935.
- (41) Livre d'analyses Institut Hydrologie
Clermont-Ferrand. N° 682. F. 126. (4-5-1932).
- (42) E. Saddik. Saïd. Etude Physique et Chimique des
Eaux Minérales de Royat et de Clermont-Ferrand.
Thèse Doctorat en pharmacie (N° 245)
Strasbourg 1940.
- (43) Livre d'analyses Inst. Hydr. Clermont-Ferrand
N° 721. F. 156. (4-6-32)
- (44) Livre d'analyses - Inst. Hydr. Clermont-Ferrand
N° 4314. F. 434. (26-9-35)
- (45) Livre Analyses. Inst. Hydr. Clermont-Ferrand
N° 4916. F. 436. (9-4-36)
- (46) Livre Analyses Inst. Hydr. Clermont-Ferrand
N° 712. F. 148. (28-12-32)
- (47) Ann. Inst. Hydr. et Climat., 1939, tome XII
Fasc. 4. (N° 46)

- (48) Ann. Inst. Hydr. et Climat., 1943, t XV, Fas. I
(Nº 53).
- (49) Livre Analyses Inst. Hydr. Clermont-Ferrand
Nº 4938. Fº 458. (21-4-39)
- (50) Livre Analyses. Inst. Hydr. Clermont-Ferrand
Nº 829. Fº. 258. (20-9-33)
- (51) Livre Analyses. Inst. Hydr. Clermont-Ferrand
Nº 830. Fº. 259. (12-5-34)
- (52) Ann. Inst. Hydr. et Climat., 1930, T VII, Fas. I
(Nº 23).
- =====

TABLE des MATIERES

Avant-Propos	I
Introduction	1
<u>Chapitre I</u> - Appareils utilisés pour les mesures de conductivité	5
Pont de mesures - Source de courant alternatif - Détecteur d'équi- libre du pont	6
Oscillateur - Amplificateur . .	10
Thermostat	15
Cellule	21
<u>Chapitre II</u> - Aperçu sur les théories moder- nes relatives aux électrolytes	25
Application de la théorie de Debye-Hückel à la conductivité des mé- langes d'électrolytes	33
Résultats généraux	37
<u>Chapitre III</u> -	
Définition des paramètres . .	51
Tableau des paramètres	57
Application des paramètres à des mélanges binaires	58
Application des paramètres à des mélanges ternaires	64
<u>Chapitre IV</u> - Etude de l'équilibre dont les solutions de CO_3HNa sont le siège	69
Théorie générale de l'équilibre dans une solution aqueuse de CO_3HNa . . .	70
Variation du pH	72
Variation de la conductivité en fonction du pH	76
Paramètre de CO_3H applicable aux Eaux Minérales	91
Dosage de CO_3H et CO_3Na^2 dans un mélange, par une mesure de pH. et de conductivité	97
<u>Chapitre V</u> - Etude de la conductivité de quelques mélanges comportant l'ion Calcium	103
Mélanges binaires	107
Mélanges de quatre sels	118

(suite)

Etude de la conductivité de quelques mélanges comportant l'ion Magné- sium	137
Mélanges binaires	138
Formule générale donnant les paramètres du Calcium et du Magnésium dans un mélange	142
<u>Chapitre VI</u> - Vérification de la conductivité des solutions salines complexes, de composi- tion analogue à celle des Eaux Minérales . .	145
Vérifications faites sur une vingtaine d'Eaux Minérales	158
- id -	161
CONCLUSIONS GENERALES	185
PHOTOGRAPHIES	189
BIBLIOGRAPHIE	

COURBES des PARAMETRES	56 bis
	56 ter
	144 bis

DEUXIEME THESE

=====

Propositions données par la Faculté :

LA VITAMINE P. ACTION VITAMINIQUE
DES DÉRIVÉS BENZOPYRANIQUE.

Vu :

Strasbourg, le 11 JUIN 1946.

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

H. WEISS

Vu :

Strasbourg, le 11 JUIN 1946

Le Président de Thèse

H. OLLIVIER

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 12 JUIN 1946

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université :

M. PRELOT.

